## ACADÉMIE DES SCIENCES.

### SÉANCE DU LUNDI 19 AVRIL 1937.

PRÉSIDENCE DE M. EMMANUEL LECLAINCHE.

### MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le Président souhaite la bienvenue à M. Julius Wolff, professeur à l'Université d'Utrecht, qui assiste à la séance.

M. le Secrétaire perpétuel dépose sur le bureau un volume intitulé Bibliothèque nationale et universitaire de Strasbourg. Inventaire des Périodiques des Bibliothèques de Strasbourg, par Marie Kuhlmann. Ouvrage publié avec le concours de l'Académie des Sciences (Fondation Loutreuil).

BIOCHIMIE. — Le plasma des fibres musculaires lisses étudié à l'aide de la méthode à l'acétone aux basses températures. Note de MM. Charles Achard et Maurice Piettre.

Des recherches antérieures sur les protéides les plus simples des principaux éléments cellulaires constituant les parenchymes organiques nous ont conduits à la cellule ou fibre musculaire lisse par comparaison avec la fibre musculaire striée (¹).

Si, pour l'étude biochimique de celle-ci, les matériaux sont extrêmement abondants, il n'en est pas de même pour celle-là. Bien que très répandues dans les tissus, les fibres lisses forment rarement des masses suffisamment importantes, sauf, par exemple, dans l'utérus et les divers segments du tube digestif.

La musculeuse utérine s'est prêtée difficilement à ces recherches, et très

<sup>(</sup>¹) MAURICE PIETTRE, Comptes rendus, 181, 1925, p. 737. C. R., 1937, 1<sup>st</sup> Semestre. (T. 204, № 16.)

vite il a fallu s'adresser de préférence à la dernière partie de l'intestin, le rectum où les fibres lisses, chez les grands animaux, constituent un véritable muscle blanc à direction longitudinale avec d'épaisses brides circulaires à certains niveaux plus particulièrement.

I. Les premiers organes nous ont été envoyés, après glaçage, de l'abattoire régional de Saint-Pourçain-sur-Sioule (Allier). Pour la recherche du glycogène et des sucres, on a eu recours à des organes prélevés aux abattoirs de Vaugirard, soumis immédiatement au froid après sacrifice des animaux.

L'isolement du muscle rectal, pénible à froid, est très aisé quand l'organe vient d'être prélevé; le manchon conjonctivo-péritonéal est enlevé au scalpel, la muqueuse est râclée rapidement sous courant d'eau distillée.

Le poids moyen oscille entre 350 et 500s suivant la taille des bovins de race charollaise.

La technique précédemment utilisée (broyage au Latapie et éclatement à l'histoclaste) a dû être remplacée par la suivante : congélation aux environs de — 9° puis passage à deux reprises au broyeur ordinaire des laboratoires, nouvelle congélation suivie de décongélation lente à + 2°, enfin passage par masse de 100<sup>s</sup> environ, à la presse de puissance d'ailleurs insuffisante. En chambre froide on recueille lentement 160°m² environ de plasma par organe, soit en moyenne 45°m² pour 100.

Les tourteaux sont additionnés en chambre froide de 150<sup>cms</sup> d'eau distillée rapidement absorbée, puis soumis après congélation et décongélation à un deuxième passage à la presse donnant un extrait sec représentant le 1/3 du premier.

On a traité en général séparément les deux liquides.

Le plasma de première extraction, le plus riche en matières sèches (4<sup>s</sup>,8,à 5<sup>s</sup>,75 pour 100), clair après centrifugation, de teinte légèrement blonde, possède une très légère réaction au papier sensible de tournesol, marque Gallois, et au pH moyen 6,95 par la méthode électrométrique.

II. La séparation des protéines a été obtenue par la méthode à l'acétone légèrement modifiée.

Les globulines sont précipitées, en milieu légèrement acide suivant la technique habituelle, mais ici l'optimum de floculation est difficile à préciser.

Pour un pH 4,9 qui paraît le plus favorable, il reste toujours à l'état dispersé une notable proportion qu'on ne peut floculer que par plusieurs précipitations acétoniques suivies d'autant de reprises à l'eau distillée.

L'albumine elle-même, après deux ou trois congélations et décongélations pour dernière purification, est obtenue de ses solutions aqueuses par dessiccation sur vide sulfurique, et assez fréquemment il se produit des noyaux de cristallisation diffuse.

L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants, pour 100 de matière séchée à 103-104°:

	C	н.	N.	-S.
I. Globuline floculée par les acides	50,4	7,2	15,8	0,9
II. Globuline séparée par l'acétone à froid	50,7	7,4	15,6	0,8
III. Albumine	51,0	7,0	16,4	1,4

Rendements moyens respectifs pour 100 de plasma : première globuline, 18,58; deuxième globuline, 08,95; albumine, 08,88.

III. L'extractif acétonique aqueux débarrassé d'acétone, épuisé à l'éther puis séché sous vide sulfurique, est une substance blonde, très hygroscopique, ayant les mêmes caractères physiques que l'extrait du muscle strié mais ne noircit pas sensiblement au contact de l'air. Il représente en moyenne 18,35 pour 100 de tissu initial.

Il contient en acides aminés, d'après la technique de Sörensen, de 18 à 27 pour 100, et après hydrolyse des polypeptites par  $SO^4H^2$  à 20 pour 100 de concentration, pour  $t=120^\circ$ , pendant 4 heures, on obtient 10 à 15 pour 100 en plus.

La teneur en lipides est extrêmement faible. La recherche et le dosage de la créatine n'ont pas donné de résultats satisfaisants. Le glycogène a été isolé par la potasse alcoolique à partir du muscle frais refroidi aussitôt après prélèvement; sur huit organes, deux seuls ont donné de très petites quantités de matière (<0,01 pour 100).

Dans le plasma de première extraction, présence de sucres réducteurs à l'état de traces. Les teneurs en sels sont les suivantes pour 100 : chlorures calculés à l'état de NaCl, 0<sup>5</sup>,23 à 0<sup>5</sup>,28; phosphore minéral, 0,07 à 0,095; potassium, 0<sup>5</sup>,18 à 0<sup>5</sup>,197; sodium, 0<sup>5</sup>,10 à 0<sup>5</sup>,12 (dosage par la méthode Blanchetière-Kahane). On voit qu'ici, comme dans les muscles striés, le potassium est nettement prédominant, contrairement aux données classiques.

Conclusion. — Ces premières recherches mettent en évidence certains caractères particuliers à la fibre lisse : réaction très voisine de l'alcalinité, extrême pauvreté en pigment rouge, très faible teneur en sucres simples ou condensés (glycogène), importance des acides aminés. La biochimie de la contraction lente semble donc désormais devoir être envisagée d'une façon différente de celle proposée pour la fibre striée.

M. SELMAN A. WAKSMAN fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage intitulé Humus. Origin, Chemical Composition, and Importance in Nature.

# NOMINATIONS.

M. CHARLES ACHARD est désigné pour faire une Lecture dans la séance publique solennelle des cinq Académies, le 25 octobre 1937.

### ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, MM. ÉMILE PICARD, AIMÉ COTTON pour la Division des Sciences mathématiques; MAURICE CAULLERY, CHARLES ACHARD pour la Division des Sciences physiques; MAURICE D'OCAGNE, MAURICE DE BROGLIE pour la Division des Académiciens libres, sont élus membres de la Commission qui, sous la présidence de M. le Président de l'Académie, dressera une liste de candidats à la place d'Académicien libre vacante par le décès de M. Jean Charcot.

#### CORRESPONDANCE.

THÉORIE DES NOMBRES HYPERCOMPLEXES. — Sur l'équation  $\nabla^{\downarrow}C = \alpha C$ .

Note de M. André Mercier, présentée par M. Élie Cartan.

Les présentes remarques font suite à des Notes de G. Juvet et de l'auteur (1). Considérons dans l'espace E, les quatre unités principales  $\Gamma_i$  des nombres de Clifford et les unités  $\gamma_i$  définies par Juvet,

(1) 
$$\gamma_1 = \Gamma_1 - i\Gamma_2$$
,  $\tilde{\gamma}_1 = \Gamma_1 + i\Gamma_2$ ,  $\gamma_2 = \Gamma_3 + i\Gamma_4$ ,  $\tilde{\gamma}_2 = \Gamma_3 - i\Gamma_4$ .

<sup>(1)</sup> G. Juvet, Comptes rendus, 202, 1936, p. 183 et 540; Comm. Math. Helv., 8, 1936, p. 264; A. Mercier, Comptes rendus, 201, 1935, p. 1320.

Les nombres de Clifford peuvent toujours se mettre sous la forme d'une combinaison des  $\gamma_i$ . Juvet considère les produits qu'on obtient avec ces derniers en les groupant comme suit :

(A) 
$$\gamma_1\tilde{\gamma_1}\tilde{\gamma_2}, \quad \gamma_2\tilde{\gamma_2}\tilde{\gamma_1}, \quad \tilde{\gamma_1}\tilde{\gamma_2}, \quad \gamma_1\gamma_2\tilde{\gamma_1}\tilde{\gamma_2},$$

$$(B) \qquad \qquad \tilde{\gamma}_1 \gamma_1 \tilde{\gamma}_2, \quad \gamma_2 \tilde{\gamma}_2 \gamma_1, \quad \gamma_1 \tilde{\gamma}_2, \quad \tilde{\gamma}_1 \gamma_2 \gamma_1 \tilde{\gamma}_2.$$

Formons une combinaison linéaire à coefficients complexes des unités (A)

$$\phi = \phi_1 \gamma_1 \tilde{\gamma}_1 \tilde{\gamma}_2 + \phi_2 \gamma_2 \tilde{\gamma}_2 \tilde{\gamma}_1 + \phi_3 \tilde{\gamma}_1 \tilde{\gamma}_2 + \phi_4 \gamma_1 \gamma_2 \tilde{\gamma}_1 \tilde{\gamma}_2,$$

et une autre avec celles de (B)

$$\psi = \psi_1 \tilde{\gamma_1} \gamma_1 \tilde{\gamma_2} + \psi_2 \gamma_2 \tilde{\gamma_2} \gamma_1 + \psi_3 \gamma_1 \tilde{\gamma_2} + \psi_4 \tilde{\gamma_1} \gamma_2 \gamma_1 \tilde{\gamma_2}.$$

Tout nombre de Clifford peut se mettre sous la forme  $C = \varphi + \widetilde{\varphi} + \psi + \widetilde{\psi}$  ( $\sim$  désigne la quantité conjuguée). Posons  $\Phi = \varphi + \widetilde{\varphi}$ ,  $\Psi = \psi + \widetilde{\psi}$ . En notation cliffordienne,  $\Phi$  et  $\Psi$  sont des combinaisons linéaires à coefficients réels des  $\Gamma_i$ . On sait qu'on peut toujours les mettre sous la forme

(2) 
$$I_1 + V_1 + B + \Gamma(V_2 + I_2) \qquad (\Gamma = \Gamma_1 \Gamma_2 \Gamma_3 \Gamma_4),$$

où I, et I, sont des invariants, V, et V, des vecteurs, B un tenseur d'ordre 2. On vérifie que

(3) pour 
$$\Phi$$
:  $I_1 = I_2$ ,  $V_1 = -V_2$ ; pour  $\Psi$ :  $I_1 = -I_2$ ,  $V_1 = V_2$ .

Envisageons alors l'équation

$$\nabla \cdot \mathbf{C} = \alpha \mathbf{C},$$

où α est une constante scalaire réelle. Nous avons montré qu'elle implique

(5) 
$$\operatorname{Div} B + \operatorname{grad} I_1 = \alpha V_1, \quad \operatorname{max} B - \operatorname{grad} I_2 = \alpha V_2.$$

Si, dans (4), C est soit un Φ, soit un Ψ, il résulte de (3) et (5) que, pour Φ,

$$DivB + maxB = o$$
:

pour W,

$$\text{Div B} - \text{max B} \stackrel{>}{=} \text{o}$$
.

Imposons alors d'une manière générale au tenseur B d'un nombre de Clifford C solution de (4) l'une des deux conditions

(6) 
$$\operatorname{Div} \mathbf{B} \pm \max \mathbf{B} = \mathbf{0}.$$

On a alors  $\nabla \rightarrow B = (1 \mp \Gamma)$  Div B. De (4) résulte  $\nabla^2 B = \alpha^2 B$ ; d'autre part

Div Div V  $\equiv$  0. Donc B  $= \alpha^{-2} (r \pm \Gamma)$  rot Div B. On a aussi max rot  $\equiv$  0, d'où il résulte que

 $\max B = 0 = \text{Div B},$ 

et par conséquent B = o. Cela nécessite que  $\phi_3$  et  $\psi_3$  soient nuls et que  $\phi_4$  et  $\psi_4$  soient purement imaginaires.

D'ailleurs, avec la condition (6) le nombre de Clifford C se réduit à  $C = I_1 + V_1 + \Gamma(V_2 + I_2)$ , et l'on a toujours grad  $I_1 = \alpha V_1$ , grad  $I_2 = -\alpha V_2$ , d'où l'on déduit

(7) 
$$G = \left(\mathbf{1} + \frac{\nabla \rightarrow}{\alpha}\right) (\mathbf{I_1} + \Gamma \mathbf{I_2}).$$

Donc les nombres particuliers  $\Phi$  ou  $\Psi$  qui sont solution de (4) ont la forme (7), où  $I_1$  et  $I_2$  peuvent être choisis arbitrairement, car (7) satisfait (4) identiquement.

De toute manière, si l'on a une solution de la forme  $\Phi$  et une autre de la forme  $\Psi$ , on n'obtiendra pas un nombre  $C = \Phi + \Psi$  pour lequel  $B \neq 0$ . En général il est possible de trouver une solution pour laquelle  $B \neq 0$ . On peut en effet choisir par exemple six fonctions scalaires arbitraires :  $f_1$ ,  $f_2$ ,  $(g_1, g_2, g_3, g_4) = G$ , et poser

$$C = (\nabla^2 + \alpha \operatorname{grad}) (f_1 + \Gamma f_2) + (\operatorname{Div} + \alpha + \operatorname{rot}) G$$
,

qui est solution de (4) et dont le tenseur d'ordre 2 est différent de zéro :  $rot G \neq 0$ .

GÉOMÉTRIE. — Sur les figures de Lemoine et de Brocard dans le tétraèdre.

Note de M. Paul Delens, présentée par M. Élie Cartan.

1. Je complète d'abord certains résultats antérieurs (¹), dus en partie aussi à des auteurs ayant étudié la géométrie anallagmatique d'un groupe de quatre points (²). Soient, dans le tétraèdre de base  $\mathfrak{C} \equiv ABCD$ ,  $\mu_J(J=A,B,C,D)$  les coordonnées barycentriques d'un point M. J'appelle coordonnées principales homogènes de M les quantités  $\mu_J/4R_Js_J$ ; le point-

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 203, 1936, p. 837-839 et 1213-1215; 204, 1937, p. 319-321; Mathesis, 51, 1937, p. 119-127. Je rectifie un lapsus et un coefficient erroné de ma dernière Note des Comptes rendus, p. 320 : on lira, ligne 5,  $R^2 \sin^2 U'$  au lieu de 9  $V^2 R^2$ , et ligne 13 du bas, 2U et non 2U'' tel que cot  $U = \sqrt{2}$  cot U''.

<sup>(2)</sup> Cf. Frank et F.-V. Morley, Inversive Geometry, Londres, 1933, p. 58, 194 et 253.

unité du système est le point L de Lemoine. Les tétraèdres  $\mathcal{F}_p \equiv L L_1 L_2 L_3$ , principal (ou de Lemoine) et  $\mathcal{F}_a \equiv L_A L_B L_C L_B$ , adjoint de  $\mathcal{F}_a$ , ont pour sommets les points doubles de l'inversion tétraédrique principale, qui conserve la sphère  $\mathcal{O}$  cirsconscrite à  $\mathcal{F}_a$  (et  $\mathcal{F}_a$ ).

Les coordonnées principales de M sont proportionnelles aux coordonnées triangulaires normales des traces des céviennes JM dans les triangles correspondants  $\Theta$  associés à  $\mathfrak T$ . J'emploierai les coordonnées principales absolues  $\mathfrak T_{\mathfrak T} = d_{\mathfrak T} / \sin J$  ( $d_{\mathfrak T}$  coordonnées tétraédriques normales absolues de M), distances obliques de M aux faces de  $\mathfrak T$ , évaluées parallèlement aux génératrices des cônes circonscrits à  $\mathcal O$  des sommets du tétraèdre  $\mathfrak T_{\mathfrak T}$ , tangentiel de  $\mathfrak T$ . Pour L ces  $\mathfrak T_{\mathfrak T}$  ont pour valeur commune  $\mathcal K_{op} = 1/2$  R tang  $\mathfrak T_{\mathfrak T}$ , donc : les quatre triangles associés principaux  $\mathfrak T_{\mathfrak T}$  dont les plans passent par L sont égaux; L est le centre d'homothétie de  $\mathfrak T_{\mathfrak T}$  et des tétraèdres dont les faces découpent sur  $\mathfrak T_{\mathfrak T}$  des triangles associés égaux. La sphère de centre L, rayon  $\mathcal K_{op}$  (correspondant au second cercle de Lemoine d'un triangle), découpe sur les faces de  $\mathfrak T_{\mathfrak T}$  des cercles de rayons  $\mathcal K_{op}$  cos  $\mathfrak T_{\mathfrak T}$  et définit avec  $\mathfrak T_{\mathfrak T}$  un système quadratique de sphères, d'axe  $\mathfrak T_{\mathfrak T}$  chacune inscrite à quatre triangles associés égaux (nouveau système de  $\mathfrak T_{\mathfrak T}$  chacune inscrite à quatre triangles associés égaux (nouveau système de  $\mathfrak T_{\mathfrak T}$ 

2. J'ai caractérisé le tétraèdre isodynamique par l'égalité  $U=\mathfrak{U}$  des angles de Brocard. En général,  $\overline{OL}^2=R^2(1-2\tan g\,U\,\tan g\,\mathfrak{U})$ , d'où les inégalités

(1) 
$$\cot^2 \mathfrak{U} \ge \cot U \cot \mathfrak{U} \ge 2$$
;

la seule condition cot U cot U = 2 caractérise (dans le domaine réel) le tétraèdre équifacial; les deux égalités limites définissent le tétraèdre régulier.

Je suppose les angles  $J_i(i=1,2,3)$  et J=A, B, C, D de  $\mathfrak F$  mesurés positivement. Soit un anatétraèdre  $\mathfrak F'\equiv M.ABCD$  de pôle M. Ses faces sont les sphères  $\Omega_J$ , annexes pour M, coupant  $\mathcal F$  sous des angles algébriques J'=A', B', C', D'. L'inversion de pôle M, puissance  $p=\overline{MO}^2-R^2$ , transforme  $\mathfrak F'$  en un tétraèdre  $\mathfrak F_m$ , métaharmonique de  $\mathfrak F$  pour M, dont les angles fondamentaux sont, aux signes près, les angles  $J_i$  et J' de  $\mathfrak F'$  que je conserve ici pour simplifier. Soient  $\omega_J$  les centres des sphères  $\Omega_J$ ; on obtient

(2) 
$$\overline{O}\omega_{J} = \frac{p}{2R} = \frac{\overline{\omega}_{J}}{\cot J' - \cot J} = \frac{\Sigma \overline{\omega}_{J}}{\cot U' - \cot U}$$

(U' angle de Brocard pour G'), d'où : les coordonnées principales de M sont les mêmes dans G et  $G_m$ .

p = 0 est l'équation de  $\mathcal{O}$ ,  $\Sigma \omega_{\rm J} = 0$  celle du plan  $\Lambda$  de Lemoine; en posant  $\cot U' = n \cot U$ , l'équation  $(n-1)p \cot U - 2R\Sigma \omega_{\rm J} = 0$  définit les sphères du faisceau  $\mathcal{O}$ ,  $\Lambda$  de Schoute, lieux des points M dont les tétraèdres métaharmoniques  $\mathcal{E}_m$  ont même angle de Brocard; à des valeurs opposées de n correspondent des sphères inverses pour  $\mathcal{O}$ . Les centres isodynamiques W,  $W^*$  donnent deux tétraèdres  $\mathcal{E}_m$  équifaciaux. La sphère idéale de centre L, du faisceau de Schoute, est orthogonale à  $\mathcal{O}$ ; p' étant la puissance de M pour cette sphère, l'équation précédente prend la forme simple p'-np=0.

3. On complète ces résultats par une méthode élémentaire connue, mais non exploitée, semble-t-il, pour le cas général; les recherches dans ce sens paraissent s'être arrêtées à mi-route, au cas  $\mathfrak E$  isodynamique. L'inversion (M, p) donne pour  $\mathfrak E_m$ 

(3) 
$$(4 R_{\mathbf{J}} s_{\mathbf{J}})_m = (4 R_{\mathbf{J}} s_{\mathbf{J}}) \frac{|p^2| \overline{\mathbf{MJ}}^2}{\overline{\mathbf{MA}}^2 \cdot \overline{\mathbf{MB}}^2 \cdot \overline{\mathbf{MC}}^2 \cdot \overline{\mathbf{MD}}^2} .$$

Le réseau linéaire des sphères par W, W\*, orthogonal à  $\mathcal{O}$ ,  $\Lambda$ , est défini, en posant  $\mathcal{O}_I = 4 R_I \mathcal{S}_I$ , par

(4) 
$$\Sigma x_J v_J \overline{MJ}^2 = 0$$
,  $\Sigma x_J = 0$  (J=A, B, C, D).

Chaque sphère de ce réseau répond donc à une relation linéaire constante entre les différences des expressions  $v_3\overline{\text{MJ}}^2$ , ou entre celles des  $(v_4)_m$ ; pour chaque sphère d'Apollonius, une de ces différences est nulle. En outre, les quantités cot J' sont des fonctions linéaires homogènes des  $(v_4)_m$ , invariants anallagmatiques relatifs de l'anatétraèdre; leurs différences s'expriment en fonction de deux des différences précédentes (et inversement), d'où une nouvelle forme du résultat. Je ne puis entrer davantage ici dans le détail, ni indiquer des conséquences plus particulières; l'analogie avec le cas du triangle est d'ailleurs très poussée.

THÉORIE DES ENSEMBLES. — Sur les conditions de convexité d'une variété  $V_{p+1}$  à p-1 dimensions plongée dans l'espace euclidien  $R_p$  à p dimensions (1). Note (2) de M. Louis Pasqualini.

I. Soit  $x_p = f(a)$  l'équation d'une rondelle  $\Sigma$  découpée sur une telle variété, où a désigne un point quelconque du continu convexe K, projection de  $\Sigma$  sur  $x_p = 0$ . Considérons la fonction

$$\varphi(a, b, d) = f(d) - \frac{\overline{bd}}{\overline{ba}} f(a) - \frac{\overline{ad}}{\overline{ab}} f(b),$$

où a et b sont des points de K et d un point du segment  $\overline{ab}$ . On démontre que la condition nécessaire et suffisante pour que  $\Sigma$  soit convexe dans son ensemble et à convexité positive (ou négative) est que l'on ait partout  $\varphi \ge 0$  (ou  $\varphi \le 0$ ).

On en déduit que pour qu'un point M d'une variété  $V_{p-1}$  soit un point  $c_+$ , il faut et il suffit que  $\varphi$  soit non négative dans les environs de m, projection de M sur  $x_p=0$ . Nous avons montré (³), dans le cas p=3, que  $\Sigma$  est convexe positivement quand tous ses points intérieurs sont des points  $c_+$  (⁴), sauf un ensemble punctiforme E; il en résulte que la fonction  $\varphi$  correspondant à une fonction f, continue sur une région plane convexe r, est non négative partout, pourvu qu'elle le soit sur r-e, e étant punctiforme.

II. Soit E un ensemble ponctuel prélevé sur une rondelle  $\Sigma$ , p-1 dimensionnelle; supposons que tous les points intérieurs à  $\Sigma - E$  soient des  $c_+$ . Proposons-nous d'obtenir un critère de convexité de  $\Sigma$  en limitant supérieurement la dimension de E (en un sens que précisera notre raisonnement lui-même).

Des exemples ( $^5$ ) montrent que l'ensemble  $\{n\}$  des points n d'une

<sup>(1)</sup> Pour les notations et définitions voir L. Pasqualini, Comptes rendus, 204, 1937, p. 222.

<sup>(2)</sup> Séance du 12 avril 1937.

<sup>(3)</sup> L. PASQUALINI, Comptes rendus, 204, 1937, p. 646.

<sup>(\*)</sup> On peut supposer que ces points sont des points  $c_+$ , au sens large; en effet, dans la démonstration que nous avons donnée aux *Comptes rendus*, p. 646, l'hypothèse des  $c_+$ , au sens strict, n'est pas intervenue.

<sup>(5)</sup> I. Exemple de point n intérieur à  $\{n\}$ : l'origine des coordonnées pour la

variété  $V_{p-1}$  non convexe peut avoir des points intérieurs, ou à défaut, contenir des continus p-2 dimensionnels. Nous exclurons les uns et les autres si nous soumettons E à la condition C que voici : cet ensemble est astreint à ne contenir aucun continu à plus de p-3 dimensions. Nous savons (3) que cette condition suffit pour p=3, nous avons prouvé par récurrence qu'elle suffit aussi pour p quelconque. Pour abréger, nous ne traiterons que le cas p=4. Désignons par e la projection de E sur  $x_*=0$ , par  $c_+$  (ou n) un point de K, projection d'un  $c_+$  (ou n) de  $\Sigma$ .

III. CAS PARTICULIER. — e est situé dans un plan P.

Si  $\overline{ab}$  ne coupe pas P on a, sur  $\overline{ab}$ ,  $\varphi \geq 0$ . Si  $\overline{ab}$  coupe P en un point m exclu de e, on peut décrire une sphère S, assez petite, pour que tout point situé dans ou sur S soit un  $c_+$ . Dans le volume obtenu en réunissant les cônes de sommets a et b ayant pour base commune la section de S par P, on a  $\varphi \geq 0$ . Si  $\overline{ab}$  porte entre ses extrémités un point g de e, il existe un plan passant par  $\overline{ab}$  qui coupe les environs  $e_4$  de g sur e suivant un ensemble punctiforme; sinon, tout plan passant par  $\overline{ab}$  couperait  $e_4$  suivant un segment de droite, ce qui exigerait que  $e_1$  soit un continu à deux dimensions; donc que E contienne un continu bidimensionnel, contrairement à l'hypothèse C (\*). Il en résulte que  $\varphi \geq 0$  quand d parcourt  $\overline{ab}$ . Si  $\overline{ab}$  est dans P, on peut former une suite  $\{\overline{a_ib_i}\}$ , tendant vers  $\overline{ab}$ , n'ayant aucun point dans P; comme sur chaque  $\overline{a_ib_i}$ ,  $\varphi \geq 0$  il en est de même sur  $\overline{ab}$ . Quelle que soit la position de  $\overline{ab}$  la fonction étant positive ou nulle,  $\Sigma$  est convexe.

IV. Cas général. — 1°  $\overline{ab}$  ne porte aucun point de e entre ses extrémités. D'après le n° 9 de mon travail (7),  $\varphi \ge 0$  sur  $\overline{ab}$ .

variété  $x_p = x_1^2 - x_2^2 + \psi(x_3, ..., x_{p-1})$  où  $\psi$  est une fonction continue, nulle à l'origine. H. La variété ayant pour équations

$$\sum_{i=1}^{p} x_{i}^{2} - 2x_{i} - 1 = 0 \quad \text{pour } x_{i} \ge 0 \quad \text{ et } \quad \sum_{i=1}^{p} x_{i}^{2} + 2x_{i} - 1 = 0 \quad \text{pour } x_{i} \le 0,$$

admet pour  $\{n\}$  l'hypersphère à p-2 dimensions de l'espace,  $x_i = 0$  ayant pour équation  $\sum_{i=1}^{p} x_i^2 = 1$ .

- (6) La notion de dimension intervient ici seulement pour la construction de notre raisonnement par l'absurde, et à propos d'une figure pour laquelle cette notion a son sens courant très immédiat.
  - (7) L. PASQUALINI, Bull. Acad. Roy. Belg., 22, 1936, p. 1054.

2° ab porte des points de e, le point u est exclu de e.

Je dis qu'il existe un cône de révolution  $\Gamma$  de sommet a, d'axe  $\overline{ab}$ , ayant pour base un cercle de centre b, tel que si l'on désigne par  $\{\nu\}$  l'intersection de  $\{n\}$  et de  $\Gamma$ , il existe un demi-plan  $\pi$  issu de ab coupant  $\{\nu\}$  suivant un ensemble punctiforme. En effet, s'il n'en était pas ainsi, dans tout demi-plan  $\pi_l$  issu de ab, il y aurait, au moins, un arc (8) formé de points  $\nu$ , ayant une extrémité sur  $\overline{ab}$ .

D'autre part la collection des points  $\nu$ , portée par un demi-plan variable  $\pi_l$ , tendant vers un demi-plan fixe  $\pi$ , a pour limite la collection portée par  $\pi$ ; car, en effet,  $\iota^{\circ}$  l'ensemble  $\{\nu\}$  est fermé,  $2^{\circ}$  un point  $\nu$  de  $\pi$  ne peut avoir sur  $\{\nu\}$  un voisinage plan, d'après le cas particulier ci-dessus. On en déduit que lorsque  $\pi_l$  tourne autour de ab, le premier arc, à partir de a, sur  $\pi_l$ , constitué par des points  $\nu$ , engendre une rondelle de surface ( $^{\circ}$ ), ce qui contredirait l'hypothèse ( $^{7}$ ) et établit l'existence d'un demi-plan  $\pi$  coupant  $\nu$  suivant un ensemble punctiforme, et par suite que  $\varphi \ge 0$  sur  $\overline{ab}$ .

 $3^{\circ}$  a et b sont des points de e.

On peut former une suite  $\{a_ib_i\}$  tendant vers  $\overline{ab}$ , les  $a_i$  étant tous exclus de e; sur chaque  $\overline{a_ib_i}$ ,  $\varphi \ge 0$ ; donc, aussi, sur  $\overline{ab}$ .

La fonction φ étant non négative partout, la rondelle Σ est convexe.

ANALYSE MATHÉMATIQUE, — Sur une propriété qui caractérise la transformation conforme. Note (1) de M. Théodore Anghelutza.

M. G. Tzitzéica ( $^2$ ) considère une courbe (c) et sa correspondante (C), obtenue par la transformation conforme

$$\mathbf{W} = f(z),.$$

et il établit entre les courbures K et k de ces courbes, en deux points correspondants, la formule

(1) 
$$\mathbf{K} = \frac{k}{|f'(z)|} + \frac{d}{dn} \left[ \frac{\mathbf{I}}{|f'(z)|} \right];$$

les autres notations étant celles que l'on emploie habituellement. Dans ce qui suit je me propose de généraliser la formule (1) pour démontrer ensuite

<sup>(\*)</sup>  $\{\nu\}$  sous-ensemble  $\{n\}$  est contenu dans e, qui ne contient par hypothèse aucun continu bidimensionnel, donc l'intersection de  $\{\nu\}$  par  $\pi$  est constituée par des arcs et des points.

<sup>. (1)</sup> Séance du 12 avril 1937.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 194, 1932, p. 476.

la proposition réciproque de celle de M. G. Tzitzéica. On aura ainsi une propriété caractéristique de la transformation conforme.

Soit la transformation définie par la fonction de z

(2) 
$$\mathbf{W} = f(z) = u(x, \dot{y}) + i \dot{v}(x, \dot{y}),$$

qui cette fois n'est plus analytique. La courbe (C) est la transformée de la courbe (c) par la formule (2), M(w) et m(z) deux points correspondants sur ces courbes. Désignons par ds et  $d\sigma$  leurs éléments d'arc, par  $\alpha$  et  $\beta$  les angles de leurs tangentes en m et M avec l'axe Ox. On a  $dz = ds e^{i\alpha}$ ,  $dw = d\sigma e^{i\beta}$ .

Ceci étant on trouve la formule

(3) 
$$\mathbf{K} \left(\frac{d\sigma}{ds}\right)^{s} = k \frac{\mathbf{D}(u, v)}{\mathbf{D}(x, y)} - \mathbf{E}$$

avec

$$E = \left(\frac{du_x}{ds}\cos\alpha + \frac{du_y}{ds}\sin\alpha\right)\frac{dv}{ds} - \left(\frac{dv_x}{ds}\cos\alpha + \frac{dv_y}{ds}\sin\alpha\right)\frac{du}{ds},$$

où K et k ont la même signification que dans la formule (1). Quant à  $d\sigma/ds$ , il est le module de dw/dz et l'on a (3)

$$\frac{dw}{dz} = \frac{1}{2} \left( u_x + v_y \right) + \frac{1}{2} \left( v_x - u_y \right) i + \frac{e^{-2i\alpha}}{2} \left[ u_x - v_y + (v_x - u_y) i \right].$$

On peut maintenant énoncer la réciproque de la proposition de M. G. Tzitzéica :

Pour cela il est nécessaire de remarquer que dans le cas de la transformation conforme le terme  $E/(d\sigma/ds)^s$  est une fonction rationnelle en  $\cos\alpha$  et  $\sin\alpha$ .

Theorems. — Si V expression  $\cdot E/(d\sigma/ds)^3$  est une fonction rationnelle en  $\cos \alpha$  et  $\sin \alpha$ , alors la transformation (2) est une transformation conforme et la formule (3) prend la forme (1).

La démonstration repose sur le fait que, si la transformation (2) n'est pas conforme, on doit avoir

$$\underbrace{\frac{\mathrm{D}(u,\,v)}{\mathrm{D}(x,\,y)}} = 0.$$

C'est cette propriété de la transformation conforme que je voulais mettre en évidence.

<sup>(3)</sup> B. RIEMANN, OEuvres mathématiques (Trad. Laugel), p. 3; E. PICARD, Traité d'Analyse, II, p. 2.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur les séries entières représentant les exponentielles de polynomes. Note de M. Paul Lévy.

Les résultats de calcul des probabilités que j'ai énoncés (') reposent sur la solution d'un problème d'analyse pouvant présenter de l'intérêt par lui-même. Nous poserons

$$P_m(x) = \sum_{1}^{m} a_n x^n, \quad P(x) = P_p(x), \quad F(x) = e^{P(x)} = \sum_{1}^{\infty} A_n x^n;$$

les indices v et m sont toujours  $\leq p$ . Il s'agit de savoir quelles conditions doivent vérifier les coefficients de P(x) pour que tous les  $A_n$  soient non négatifs.

Il faut évidemment, si p est le degré de P(x) (c'est-à-dire  $a_p \neq 0$ ), que  $a_p$  soit positif. Désignons respectivement par  $\delta$  et  $\delta_m$  les p. g. c. d. des degrés des termes non nuls de P(x) et  $P(x) - P_m(x)$ . Une réduction évidente permet de supposer  $\delta = a_p = 1$ . S'il existe un m tel que  $a_m$  soit négatif et que  $\delta_m$  ne divise pas m, on a, pour x infini positif,  $F(x) = 0[F(x \exp 2\pi i/\delta_m)]$ , d'où résulte que la suite des  $A_n$  présente une infinité de changements de signes. Pour que le nombre des  $A_n$  négatifs soit fini, il faut donc (condition  $\alpha$ ) que, pour tout m tel que  $a_m < 0$ ,  $\delta_m$  existe (donc m < p, ce qui équivaut à la condition déjà indiquée  $a_p > 0$ ) et divise m. Cette condition est aussi suffisante; indiquons le principe de la démonstration. De F'(x) = F(x)P'(x) résulte la relation

(1) 
$$(n+p)A_{n+p} = a_p A_n + a_{p-1} A_{n+1} + \ldots + a_1 A_{n+p-1},$$

d'où, en posant  $A_n\Gamma(1+n/p) = B_n$  et tenant compte de  $a_p = 1$ ,

(2) 
$$B_{n+p} - B_n = \lambda_1^{(n)} B_{n+1} + \lambda_2^{(n)} B_{n+2} + \ldots + \lambda_{p-1}^{(n)} B_{n+p-1},$$

les  $\lambda_h^m$  tendant vers zéro avec 1/n et leur ordre infinitésimal, pour ceux qui ne sont pas identiquement nuls, croissant avec h. L'étude de cette relation de récurrence dépend de l'équation caractéristique.

(3) 
$$q^{p}-1=\lambda_{1}^{(n)}q+\lambda_{2}^{(n)}q^{2}+\ldots+\lambda_{p-1}^{(n)}q^{p-1}.$$

Soit  $q_k^{(n)}$  la racine de (3) qui tend, pour n infini, vers exp.  $2k\pi i/p$  (k défini

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 204, 1937, p. 944.

mod p). D'après la condition  $\alpha$  (qui, compte tenu de  $\delta = 1$ , est pour cela nécessaire et suffisante)  $q_0^{(n)}$  est plus grand que tous les autres  $q_k^{(n)}|$ , et, en posant  $Q_k^{(n)} = q_k^{(n)}q_k^{(n)} \dots q_k^{(n)}$ , on a  $Q_k^{(n)} = o(Q_0^{(n)})$  (pour  $k \neq 0$ ,  $n \to \infty$ );  $Q_0^{(n)}$  est d'ailleurs réel et positif. Posant d'autre part

(4) 
$$B_{n+\nu} = \sum_{k=0}^{p-1} \gamma_k^{(n)} Q_k^{(n)} (q_k^{(n)})^{\nu} \quad (\nu = 0, 1, ..., p-1),$$

et étudiant les différences  $\gamma_k^{(n-1)} - \gamma_k^{(n)}$  (par une sorte de methode de la variation des constantes), on arrive au résultat suivant : la solution générale de (2) est de la forme

(5) 
$$B_n = \sum_{k=0}^{p-1} c_k B_{n,k} \quad (c_k = \text{const.}, B_{n,k} \sim Q_k^{(n)} \text{ pour } n \to \infty).$$

Pour arriver au résultat énoncé, il reste à montrer que, pour les coefficients  $B_n$  liés à l'exponentielle F(x), on a  $c_0 \neq o$  [d'où  $c_0 > o$ , puisque F(x) est infini positif avec x]. Cela résulte de ce que  $c_0 = o$  entraînerait  $B_n = o(B_{n,0})$ , d'où, pour x infini positif, F(x) = o(y), en posant

$$v = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{B_{n,n} x^n}{\Gamma\left(1 + \frac{n}{p}\right)}.$$

L'impossibilité de cette circonstance résulte de ce que y vérifie l'équation différentielle y'-y P'(x)= polynome en x de degré p-2, facile à intégrer, et dont toutes les solutions sont O[F(x)].

Le résultat énoncé est ainsi établi. D'une manière plus précise, on peut déterminer N tel que  $A_n > 0$  pour n > N, et que cette circonstance subsiste quand, sans changer les signes des  $a_m$  ni les valeurs de ceux de ces coefficients qui sont positifs ou nuls, on fait varier dans des intervalles bornés les modules des coefficients négatifs.

Appelons d'autre part condition  $\beta$  la condition suivante :  $Q_m(x)$  désignant la somme des termes positifs de  $P_m(x)$ , pour tout m tel que  $a_m < 0$ , la série entière représentant l'exponentielle exp.  $Q_m(x)$  a un terme non nul en  $x^m$ . Cette condition est nécessaire pour qu'il n'y ait aucun  $A_n$  négatif; si, en effet, elle n'est pas vérifiée, et si l'on prend pour m le plus petit entier qui la mette en défaut, on a  $A_m = a_m < 0$ . Si elle est vérifiée, et si l'on fait tendre vers zéro les modules des coefficients négatifs de P(x),

chacun des  $A_n$ , ou bien est nul, ou bien tend vers une limite positive. Il vient donc un moment où  $A_1, A_2, \ldots, A_N$  sont non négatifs.

Finalement, les conditions a et \beta (qui ne dépendent que des signes des  $a_m$ ) sont nécessaires pour que tous les  $A_n$  soient non négatifs. Si elles sont vérifiées, on n'a qu'à écrire un nombre fini d'inégalités ( $A_n \ge 0$  pour  $n \le N$ ), sûrement vérifiées si les modules de ceux des coefficients am qui sont négatifs sont assez petits, pour avoir les conditions nécessaires et suffisantes pour que tous les An soient non négatifs.

THÉORIE DES FONCTIONS. — Un théorème sur les singularités des fonctions analytiques. Note (1) de M. Carlos Biggeri, présentée par M. Gaston Julia.

Le théorème de MM. Lecornu et Fabry (2) assure que le point z = 1 est singulier pour la fonction analytique f(z), définie par la série potentielle

$$\sum_{n=0}^\infty a_n z^n = (a_n \equiv 
ho_n e^{i arphi_n}),$$

lorsque les deux hypothèses suivantes sont vérifiées :

(a) 
$$\lim_{n \to \infty} \left( \frac{\rho_n}{\rho_{n+1}} \right) = 1,$$
(b) 
$$\lim_{n \to \infty} \left( \varphi_n - \varphi_{n+1} \right) = 0.$$

(b) 
$$\lim_{n \to \infty} (\varphi_n - \varphi_{n+1}) = 0$$

Dans cette Note je démontre un théorème qui permet de remplacer la condition (a) par une autre plus générale et la condition (b) par une autre aussi plus générale sous un certain aspect.

Théorème. — Appelons an la plus grande (au sens large) des valeurs  $de \mid \varphi_m - \varphi_{m+1} - \varphi \mid$ , pour  $n \leq m \leq 2n$ . Supposons que: 1° il existe une limite ordinaire de  $\sqrt[n]{\varphi_n}$ , pour  $n \to \infty$ ; 2° la limite inférieure, l, de  $n\alpha_n$ , pour  $n \to \infty$ , est plus petite que  $1-\sqrt{2}/2$ ; alors, le point  $Re^{i\varphi}$  est singulier pour f(z), [R étant le rayon de convergence de la série (1)].

Démonstration. — Sans restreindre la généralité on peut supposer

<sup>(1)</sup> Séance du 12 avril 1937.

<sup>(2)</sup> Lecornu, Comptes rendus, 104, 1887, p. 349-352; FABRY, Annales scientifiques de l'École Normale supérieure, 3° série, 13, 1896, p. 107.

K = 1 et φ = 0. Employons le critérium d'Ostrowski (3), convenablement adapté aux séries potentielles (\*). Posons

$$\mathbf{L}_n = \left(\frac{2e}{3n}\right)^n \sum_{m=n}^{2n} a_m m^n e^{-\frac{2}{3}m}$$

et appelons  $L_n$ ,  $L_n$ ,  $Q_n$  et  $P_n$  les fonctions qu'on obtient en écrivant dans cette expression  $\varphi_m \cos \varphi_m$ ,  $\varphi_m \sin \varphi_m$ ,  $\varphi_m$  et 1, respectivement à la place de  $a_m$ . En appliquant la transformation d'Abel aux fonctions  $L_n$  et  $L_n$ , on a

$$(2) |\mathbf{L}_n^2| = \mathbf{Q}_n^2(\mathbf{I} + \delta_n),$$

où

$$\begin{split} \hat{o}_n &\equiv \left(\frac{\Lambda_n}{D_n}\right)^2 + \left(\frac{B_n}{D_n}\right)^2 + 2\frac{A_n}{D_n}\cos\varphi_{2n} + 2\frac{B_n}{D_n}\sin\varphi_{2n}, \\ A_n &\equiv \sum_{m=n}^{2n-1} \left[\left(\cos\varphi_m - \cos\varphi_{m+1}\right)\sum_{j=n}^{m} \rho_j j^n e^{-\frac{2}{3}j}\right], \\ B_n &\equiv \sum_{m=n}^{2n-1} \left[\left(\sin\varphi_m - \sin\varphi_{m+1}\right)\sum_{j=n}^{m} \rho_j j^n e^{-\frac{2}{3}j}\right]. \\ D_n &\equiv \sum_{m=n}^{2n} \rho_m m^n e^{-\frac{2}{3}m}. \end{split}$$

Soit q un nombre fixe compris entre l et  $1-\sqrt{2}/2$ . De la condition (2°) on déduit qu'il existe une infinité de valeurs de n, que je désignerai par N, telles que

(3) 
$$|\mathbf{A}_{\mathbf{N}}| < \frac{q}{\mathbf{N}} \sum_{j=1}^{2N} (2\mathbf{N} - j) \rho_{j} J^{\mathbf{N}} e^{-\frac{2}{3}t} < q \, \mathbf{D}_{\mathbf{N}}$$

et, de même,

De (3) et (4) on tire

$$|\delta_{\rm N}| < 2q^2 + 2q\sqrt{2} \equiv {\rm const.} < \tau$$

d'où l'on déduit que la fonction  $1+\delta_N$ , pour des valeurs de N suffisam-

<sup>(3)</sup> A. Ostrowski, Sitz. Berl. Math. Ges., 27, 1928, p. 64. 11 (1921)

<sup>(\*)</sup> C. Biggeni, Comptes rendus, 204, 1937, p. 30-32.

ment grandes, est supérieure à une certaine constante positive, d'où

$$(5) \qquad \lim_{N \to \infty} \sqrt[N]{1 + \delta_N} \ge 1.$$

En vertu de la condition (1°) on a

$$(1-\varepsilon)^2 \cdot \sqrt[n]{P_n} < \sqrt[n]{Q_n} < (1+\varepsilon)^2 \sqrt[n]{P_n}.$$

De la limite ordinaire de  $\sqrt[n]{P_n}$ , d'après (6), on déduit l'existence de la limite ordinaire de  $\sqrt[n]{Q_n}$ , d'où l'on a

$$\lim_{N \to \infty} \sqrt[N]{Q_N} = 1.$$

De (2), (5) et (7) on tire

(8) 
$$\overline{\lim}_{N \to \infty} \sqrt[N]{|L_N|} \ge 1.$$

Comme  $\sqrt[N]{|L_N|}$  est une suite partielle de la suite  $\sqrt[n]{|L_n|}$ , de (8) on tire

$$\overline{\lim}_{n \to \infty} \sqrt[n]{|L_n|} = 1$$

(le signe > ne pouvant pas se réaliser), ce qui démontre le théorème. Remarquons que sous la condition (2°), la différence  $\varphi_n - \varphi_{n+4}$  peut ne pas tendre régulièrement vers zéro. S'il n'existe pas de limite ordinaire de  $\sqrt[n]{\rho_n}$ , pour  $n \to \infty$ , la conclusion du théorème peut être fausse.

Il est aisé d'étendre ce théorème aux fonctions analytiques définies par des séries générales de Dirichlet.

ÉLASTICITÉ. — Sur une solution particulière relative aux anneaux (problèmes plans). Note (1) de M. Léon Beschkine, présentée par M. Émile Jouguet.

Michell a donné (²) la solution à peu près générale du problème de l'anneau soumis à des forces quelconques appliquées sur les circonférences intérieure et extérieure. Cette solution n'est valable que dans le cas de forces ayant une résultante nulle sur la totalité de l'anneau. Il en résulte que, si l'on représente les forces normales et tangentielles sur les circon-

<sup>(1)</sup> Séance du 12 avril 1937.

<sup>(2)</sup> Voir J. H. MICHELL, Proc. London Math. Soc., 31, 1899, p. 100.

férences intérieure et extérieure par des développements en série de Fourier de l'angle polaire  $\theta$ , la solution de Michell est valable pour des termes quelconques en  $\sin n\theta$  et  $\cos n\theta$ , sauf pour n=1, auquel cas il faut qu'il existe une relation entre les coefficients de ces termes. Nous bornant aux termes pairs en  $\theta$ , pour la fonction d'Airy, soient  $N_4 \cos \theta$ ,  $T_4 \sin \theta$ ,  $N_2 \cos \theta$ ,  $T_2 \sin \theta$  les valeurs des forces normales et tangentielles appliquées respectivement sur les circonférences intérieure et extérieure de rayons  $R_4$  et  $R_2$ .

La fonction d'Airy répondant au problème est

(i) 
$$\Phi = \left(\frac{b}{r} + cr^{2} + dr \log r + g \frac{\log r}{r} - h r^{2} \log r\right) \cos \theta$$
$$+ \left(er + fr \log r + \frac{g}{r} + h r^{2}\right) \theta \sin \theta,$$

Les expressions de  $n_r$ ,  $n_0$  (tensions normales radiale et tangentielle) et de t (cisaillement) sont :

$$n_{r} = \frac{1}{r} \frac{\partial \Phi}{\partial r} + \frac{1}{r^{2}} \frac{\partial^{2} \Phi}{\partial \theta^{2}} = \cos \theta \left[ -\frac{2b}{r^{3}} + 2cr + \frac{d+2e}{r} + \frac{2f \log r}{r} + \frac{g}{r} (3 - 2 \log r) + hr(1 - 2 \log r) \right]$$

$$+ \theta \sin \theta \left( \frac{f}{r} - \frac{2g}{r^{3}} + 2hr \right),$$

$$n_{\theta} = \frac{\partial^{2} \Phi}{\partial r^{2}} = \cos \theta \left[ \frac{2b}{r^{3}} + 6cr + \frac{d}{r} - \frac{g}{r^{3}} (3 - 2 \log r) + hr(5 + 6 \log r) \right]$$

$$+ \theta \sin \theta \left( \frac{f}{r} - \frac{2g}{r^{3}} + 6hr \right),$$

$$t = \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) = \sin \theta \left[ -\frac{2b}{r^{3}} + 2cr + \frac{d-f}{r} + \frac{g}{r^{3}} (3 - 2 \log r) - hr(3 + 2 \log r) \right]$$

$$- \theta \cos \theta \left( \frac{f}{r} - \frac{2g}{r^{2}} + 2hr \right).$$

Les valeurs de  $\eta_r$  et t pour  $z = R_1$  et  $z = R_2$  donnent

(3) 
$$\frac{f}{R_1} - \frac{2g}{R_3^3} + 2hR_1 = 0, \qquad \frac{f}{R_2} - \frac{2g}{R_3^3} + 2hR_2 = 0.$$

Posant ensuite

(4) 
$$A_1 = -\frac{2b}{R_4^3} + 2CR_4 + \frac{d}{R_4}, \quad A_2 = -\frac{2b}{R_2^3} + 2CR_2 + \frac{d}{R_2},$$

on obtient, au rayon z = R, par exemple,

$$(5) \quad \begin{cases} A_4 + \frac{2e}{R_4} + \frac{2f \log R_1}{R_4} + \frac{g}{R_1^3} (3 - 2 \log R_1) + h R_1 (1 - 2 \log R_1) = N_1, \\ A_4 - \frac{f}{R_4} + \frac{\tilde{g}}{R_4^3} (3 - 2 \log R_1) + h R_4 (3 + 2 \log R_4) = T_4. \end{cases}$$

Les relations (3), (5) et deux relations analogues à (5) pour  $r = R_2$ , donnent

$$\begin{pmatrix}
h = \frac{R_{4}(N_{4} - T_{4}) - R_{2}(N_{2} - T_{2})}{4\left[(R_{4}^{2} - R_{2}^{2}) - (R_{4}^{2} + R_{2}^{2})\log\frac{R}{R_{2}}\right]} = \frac{D}{4\Delta}, \\
f = -\frac{D}{2\Delta}(R_{4}^{2} + R_{2}^{2}), \quad g = -\frac{D}{4\Delta}R_{4}^{2}R_{2}^{2}, \\
e = \frac{(N - T_{4})R_{1} + (N_{2} - T_{2})R_{2}}{4} - \frac{D}{4\Delta}(R_{4}^{2} + R_{4}^{2})\log R_{4}R_{2}; \\
A_{4} = T_{4} + \frac{D}{4\Delta R_{4}}[R_{4}^{2} + R_{2}^{2} + 2(R_{4}^{2} - R_{2}^{2})\log R_{4}], \\
A_{2} = T_{2} + \frac{D}{4\Delta R_{2}}[R_{4}^{3} + R_{2}^{2} + 2)R_{2}^{2} - R_{4}^{2})\log R_{2}].$$

Les quantités  $A_1$  et  $A_2$  définies par (7) ne déterminent pas les termes b, c, d. Il faut se donner de plus une relation entre les efforts totaux dans une section droite de l'anneau, par exemple, la valeur de l'effort tranchant dans la section  $\theta = 90^\circ$  (ce qui représente pour un arc en plein cintre la poussée de l'arc). Soit  $\mathfrak{F}$  cet effort tranchant, on peut écrire

(8) 
$$\mathcal{E} = \int_{\mathbf{R}_{1}}^{\mathbf{R}_{2}} t_{\frac{\pi}{2}} dr = \left[ \frac{1}{r} \left( \frac{\partial \Phi}{\partial \theta} \right)_{\frac{\pi}{2}} \right]_{\mathbf{R}_{2}}^{\mathbf{R}_{4}},$$
(9) 
$$b \left( \frac{1}{\mathbf{R}_{2}^{2}} - \frac{1}{\mathbf{R}_{4}^{2}} \right) + c(\mathbf{R}_{2}^{2} - \mathbf{R}_{4}^{3}) + d \log \frac{\mathbf{R}_{2}}{\mathbf{R}_{4}}$$

$$= \mathcal{E} + \frac{\mathbf{D}}{4\Delta} \left[ 2(\mathbf{R}_{2}^{2} - \mathbf{R}_{4}^{2}) - (\mathbf{R}_{1}^{2} + \mathbf{R}_{2}^{2}) \log \frac{\mathbf{R}_{2}}{\mathbf{R}_{1}} \right].$$

Cette relation, jointe à (4) et (7), permet de définir b, c, d. Le problème est entièrement résolu.

Il est à noter que l'on ne peut plus se demander, dans ce cas, si l'anneau peut se refermer et déterminer par une telle condition une relation remplaçant (9). En effet, l'anneau complet n'est pas en équilibre sur les forces appliquées.

Calculant les déplacements radial et tangentiel U et V, on obtient (en se

bornant aux déplacements symétriques par rapport à 0 = 0, la constante a étant définie par la position du point de l'anneau qui reste fixe)

$$Eu = \cos\theta \left[ \frac{b}{r^2} (1+\sigma) + cr^2 (1-3\sigma) + d \log r (1-\sigma) + f \log^2 r + \frac{g}{r^2} (\log r - 1) (1+\sigma) + hr^2 \{ (1+\sigma) - \log r (1-3\sigma) \} \right]$$

$$+ \theta \sin\theta \left[ f (1-\sigma) \log r + \frac{g}{r^2} (1+\sigma) + hr^2 (1-3\sigma) \right] + \varphi(\theta),$$

$$(10) \left\{ Ev = \sin\theta \left[ \frac{b}{r^2} (1+\sigma) + cr^2 (5+\sigma) + d (1-\sigma) (1-\log r) - 2e (\sigma + \log r) + f \{ (1-\sigma) - \log r (1+\sigma) - \log^2 r \} + \frac{b}{r^2} (\log r - 1) (1+\sigma) - hr^2 \{ (1+\sigma) + \log r (5+\sigma) \} \right]$$

$$\theta \cos\theta \left[ f (1-\sigma) (1-\log r) + \frac{g}{r^2} (1+\sigma) + hr^2 (5+\sigma) \right] - \varphi(\theta),$$

avec

(10') 
$$\varphi(\theta) = 2\sin\theta - f\theta^2\sin\theta - \theta\cos\theta[2d + (1-\sigma)(e+f)].$$

HYDRAULIQUE. — Sur les phénomènes que présente l'étalonnage des moulinets en eau calme. Note de MM. Rémy Bourgeat, Denis Cahuzac et Jacques Deullin, présentée par M. Henri Villat.

De 1935 à 1937, nous avons réalisé plus de deux mille expériences avec un appareillage enregistreur ne laissant place à aucune erreur personnelle d'observation. Voici les principaux résultats acquis.

Si, le long d'un canal de profondeur H, on déplace à des vitesses V maintenues constantes dans chaque parcours, un moulinet d'axe exactement orienté dans le sens du déplacement et que l'on porte en abscisses les nombres de tours effectués dans l'unité de temps et en ordonnées les vitesses, les points correspondants se placent très approximativement pour une large gamme de vitesses sur une droite d'équation V = a + bn. Il y a exception là où la quantité a n'est plus constante; on pose alors

$$(1) \sim V - bn = a + \varepsilon,$$

a et b étant les constantes déterminées par les expériences faites en dehors du domaine des vitesses considéré ici.

 $\varepsilon$ , quantité variable, commence à se manifester à une vitesse  $c_1$  un peu inférieure à la vitesse de propagation  $c=\sqrt{gH}$  des ondes, atteint son maximum — lequel est de l'ordre de 1 à 2 pour 100 de V — sensiblement pour V=c, puis s'éteint progressivement pour disparaître à une vitesse  $V_2$  un peu supérieure à c. La protubérance que les quantités  $\varepsilon$  dessinent audessus de la droite d'étalonnage (1) est la pointe d'Epper; cette pointe se déplace le long du graphique lorsque H varie. Dans les conditions mêmes de son emploi le moulinet est immobile dans une eau courante de grande profondeur et il n'y a plus de pointe d'Epper. Le tarage d'emploi doit donc comporter uniquement la droite tracée à l'aide des vitesses inférieures à  $V_1$  et supérieures à  $V_2$ .

L'explication de la pointe d'Epper peut se trouver dans le fait que la partie immergée du train mobile (tige-support, dite perche, et carter du moulinet) perturbe l'écoulement autour de l'hélice en donnant lieu à des vitesses additionnelles antagonistes freinant sa rotation.

L'ensemble de nos expériences nous a conduits, pour la valeur du maximum de  $\epsilon$ , à l'expression

$$\epsilon_m = A \frac{\sqrt{S}}{BH}$$

S représentant l'aire du contour apparent immergé du train mobile, B la largeur du canal et A une constante dépendant à la fois du moulinet et de son montage; une perche à section pisciforme est moins perturbatrice qu'une perche à section circulaire de même contour apparent, moins perturbatrice aussi que le carter du moulinet, situé plus près de l'hélice; de deux perches semblables, la plus grosse est la plus perturbatrice.

On peut, pour schématiser, représenter la pointe d'Epper par les deux côtés AB et BC d'un triangle dont la hauteur BD est égale au maximum  $\varepsilon_m$  de la pointe; graduons la base BC en vitesses, les points A, D et C correspondant respectivement à  $V_1$ ,  $\sqrt{gH}$  et  $V_2$ ; la pointe est alors définie par les trois rapports

$$R_0 = \frac{\varepsilon_m}{\sqrt{gH}}; \quad R_1 = \frac{\varepsilon_m}{\sqrt{gH} - V_1}; \quad R_2 = \frac{\varepsilon_m}{V_2 - \sqrt{gH}}.$$

Le tableau ci-après concerne un moulinet Richard supporté par une perche ovoïde de  $40^{mm} \times 20^{mm}$  et un moulinet Ott avec perche ovoïde de  $75^{mm} \times 35^{mm}$ ; le canal a  $2^m$  de largeur; les moulinets se déplacent sur la ligne des centres des sections mouillées.

Type et valeur de A.	H	s	٤,				
Type et valeur de A.	(m).	(m).	mesurė.	calculé.	$R_0$ .	$^{\circ}$ $R_{i}$ .	R <sub>2</sub> .
Moulinet-Richard	(0,30	0,013	0,068	0,063	0,040	0,11	0,08
(1 = 0.33)	0,60	0,016	0,032	$^{\circ}$ o, o $35$	0,013	0,08	0.05
	1,10	0,021	0,020	0,022	0,007	0,05	0,03
Moulinet-Ott	0,30	0,014	0,104	0,102	0,060	0,13	0.09
	0,60	0,0195	0,061	0,060	0,026	0,10	0,07
	(1,10	0,028	0,040	0,039	0,013	0,08	0,05

Des essais avec des huiles de graissage de viscosités variant de 1,15 à 44 degrés Engler ont montré la nécessité d'utilisation des moulinets avec l'huile qui a servi à l'étalonnage; l'écart peut atteindre 1 cm par seconde pour les vitesses inférieures à 2 m.

L'influence de l'obliquité de l'hélice par rapport à sa vitesse de translation a également été étudiée. Soient, pour une obliquité nulle et une obliquité  $\alpha$ ,

 $V = a_0 + b_0 n_0$  et  $V = a_\alpha + b_\alpha n_\alpha$ 

les résultats du tarage.

Pour jauger des cours d'eau avec des moulinets non spécialement tarés à l'obliquité, il serait intéressant  $(a_0$  et  $a_\alpha$  étant petits) que l'on eût  $b_0 = b_\alpha \cos \alpha$ ; or, l'écart relatif 100  $(b_\alpha \cos \alpha - b_\theta)/b_0$  varie beaucoup avec la nature du moulinet; par exemple pour  $\alpha = 20^\circ$ , il est égal respectivement à 11,6 et 6,5 pour des hélices à 2 pales, à 3,4 pour une hélice à 3 pales et à -0.7 pour une hélice à 3 pales avec anneau protecteur. Il semble donc possible de construire des hélices avec lesquelles on n'ait pas à tenir compte, dans les jaugeages de cours d'eau, de l'obliquité du courant.

Il n'est pas nécessaire d'avoir des canaux de grande largeur et profondeur pour échapper à la pointe d'Epper et obtenir ainsi des tarages de précision; cette pointe se déplaçant vers les grandes vitesses lorsque H augmente, il suffit de prendre des hauteurs d'eau H telles que la pointe soit refoulée dans une autre partie du graphique. MÉCANIQUE PHYSIQUE. — Corrosion intercristalline des ferronickels chromés carburés, écrouis après hypertrempe. Note (') de MM. PIERRE CHEVENARD et XAVIER WACHE, présentée par M. Léon Guillet.

L'un de nous a montré (2) la relation qui existe entre les propriétés mécaniques et chimiques d'un ferronickel chromé carburé, soumis au revenu après hypertrempe, et l'hétérogénéité de la matrice austénitique de l'alliage.

Cette hétérogénéité a pour cause la migration centripète du chrome et du carbone nécessaires à la formation des grains de carbure précipités, déplacement qui laisse autour de chaque grain une auréole en partie déchromée, donc chimiquement vulnérable. Dans le cas des austénites assez riches en nickel pour être ferromagnétiques, le thermomagnétomètre révèle l'hétérogénéité par une transformation étalée : cette détection est extrêmement sensible et l'élaboration des courbes aimantation-température permet de chiffrer l'amplitude et l'étendue de l'hétérogénéité (3). Quant à la sensibilité à l'égard de la corrosion intercristalline, elle se caractérise par le gain apparent en un jour,  $\Delta \rho / \Delta t$ , de la résistivité d'un barreau plongé dans une solution chlorhydrique d'hyposulfite de soude, liqueur très corrosive pour les auréoles déchromées.

Les expériences ont été poursuivies en faisant varier notamment les traitements de l'alliage : nous nous proposons de montrer l'influence considérable d'un écrouissage intercalé entre l'hypertrempe et le revenu.

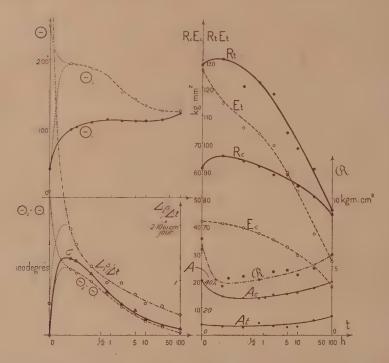
Cette influence apparaît en comparant les courbes de la figure ci-après aux courbes analogues de la figure accompagnant la Note de 1934. Les unes et les autres concernent le même alliage (C=0,3, Ni=37, Cr=10 pour 100), hypertrempé dans l'eau à 1250°, revenu à 750° pendant des temps compris entre quelques minutes et 100 heures. Mais, alors que, dans la série de 1934 aucune intervention mécanique ne s'interposait entre l'hypertrempe et l'écrouissage, dans les essais présents le barreau a subi, entre les deux opérations thermiques, un allongement de 100 pour 100, par étirage à la filière. Le paramètre  $\sigma$  mesure l'étendue de l'hétérogénéité, dont l'amplitude est caractérisée par  $\Theta_2 - \Theta_1$ , écart des points de Curie extrêmes.  $\mathcal R$  est la rési-

<sup>(1)</sup> Séance du 12 avril 1937.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 199, 1934, p. 861.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 198, 1934, p. 1144.

lience;  $R_t$ ,  $E_t$ ,  $A_t$  sont la ténacité, la limite élastique et l'allongement de rupture à la traction;  $R_c$ ,  $E_c$ ,  $A_c$  sont les caractéristiques analogues au cisaillement. Toutes ces grandeurs sont portées en fonction de la durée t du revenu, avec une échelle logarithmique du temps.



On retrouve d'abord l'étroite parenté d'allure des courbes représentant la sensibilité chimique  $\Delta \varphi / \Delta t$ , l'étendue  $\sigma$  et l'amplitude  $\Theta_2 - \Theta_1$  de l'hétérogénéité.

L'écrouissage a pour effet d'accélérer considérablement l'activité du revenu. En l'absence de toute intervention mécanique, le maximum de la courbe  $\sigma$  est obtenu après 10 heures de revenu à  $750^\circ$ ; il est atteint en moins de 2 minutes quand il y a écrouissage. La comparaison des courbes représentant les propriétés mécaniques conduit à la même conclusion.

Mais le fait important est la sensibilité chimique considérable quelquefois acquise par l'alliage hypertrempé et écroui. Cette sensibilité n'a pas été observée au même degré dans toutes les expériences. Parfois, le barreau hypertrempé et tréfilé est à peine plus sensible qu'un barreau sensiblement hypertrempé. Parfois, la corrosion intercristalline est tellement intense qu'en deux jours le barreau est presque entièrement désagrégé.

Or, l'examen attentif de la courbe thermomagnétique de l'alliage écroui après hypertrempe révèle, vers  $250^{\circ}$ , un point de Curie  $\Theta_2$  qui coı̈ncide presque avec celui du ferronickel sans chrome. Ce point, très peu marqué, c'est-à-dire correspondant à une hétérogénéité d'étendue extrêmement petite, apparaît cependant quand on élabore la courbe par la méthode des dérivées. L'écrouissage a donc déclenché une précipitation de grains de carbure, dont chacun est entouré d'une auréole très mince, mais quasi privée de chrome.

On ne sait encore pourquoi la sensibilité de l'alliage ainsi traité varie d'un échantillon à l'autre. Mais, dès maintenant, il paraît utile d'attirer l'attention sur la sensibilité exceptionnelle, constatée dans la moitié des cas.

Ce fait doit inciter à ne pas trop se fier à l'immunité chimique conférée par l'hypertrempe aux ferronickels chromés, même faiblement carburés, puisque, pour la détruire, il suffit d'un écrouissage pratiquement impossible à éviter en un point quelconque d'une pièce ayant quelque étendue. Quand le nickel accroît la résistance chimique de ces alliages à l'égard du milieu corrosif, comme c'est le cas à l'égard de la vapeur, il est donc prudent d'incorporer une quantité suffisante de nickel pour rendre inattaquables les auréoles totalement déchromées.

ACOUSTIQUE. — Sur les fréquences des sons donnés par un tuyau cylindrique à anche battante. Note (1) de M. Leon Auger, présentée par M. Henri Villat.

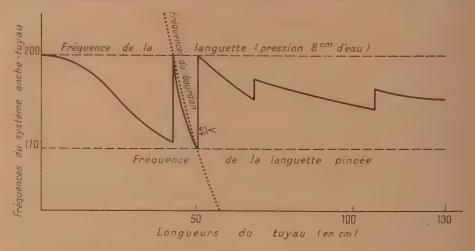
J'ai utilisé, pour cette étude, une anche battante dont la languette de laiton écroui de faible courbure, a 40<sup>mm</sup> de longueur, 8<sup>mm</sup> de largeur, et 0<sup>mm</sup>, 4 d'épaisseur. Cette anche peut se monter, par l'intermédiaire d'un noyau de plomb, sur un tuyau cylindrique de laiton (45<sup>mm</sup> de diamètre) dont la longueur peut varier de quelques centimètres à 1<sup>m</sup>, 30. La fréquence des oscillations propres amorties de la languette pincée est 170; montée sur la rigole d'une hanche parcourue par l'air arrivant sous une pression

<sup>- (1)</sup> Séance du 5 avril 1937.

de 8<sup>cm</sup> d'eau, la même languette effectue des oscillations entretenues de fréquence 200.

On fait varier la longueur L du tuyau et l'on mesure, pour chaque longueur, la fréquence N du système anche-tuyau.

Sur le graphique, la courbe de variations de fréquence N = f(L) est



tracée de trait plein; l'hyperbole V/4L donnant les fréquences du tuyau considéré comme bourdon (nœud à l'anche) est tracée en pointillé ainsi que les fréquences relatives à la languette pincée (170) et à l'anche vibrant sous tuyau (200).

On voit que, lorsque L varie de 0 à 42<sup>cm</sup> environ, la fréquence du système baisse de 200 à 172; le tuyau chevrote; le son émis est sourd et présente des variations d'intensité rappelant le tremolo des orgues. Lorsque L atteint 42<sup>cm</sup>, le chevrotement devient de plus en plus rapide et brusquement la fréquence du son émis passe à 200. Cette fréquence est celle de l'anche seule (200). A partir de ce moment, et tant que la longueur reste comprise entre 42 et 50<sup>cm</sup>, le son émis est rond, intense et de bonne qualité; à mesure qu'on allonge le tube, la fréquence du tuyau anché descend de 200 à 170; le point figuratif de la fréquence suivant la portion d'hyperbole N = V/4 L comprise entre les fréquences de l'anche soumise à la pression de 8<sup>cm</sup> d'eau et de la languette pincée.

Continuons à allonger le tuyau; lorsque la fréquence du tuyau anché atteint la fréquence de la languette pincée, brusquement la fréquence du

son émis passe à 200; la fréquence propre du bourdon est 170: la figure donne les variations de fréquence pour les longueurs du tuyau supérieures à 50°; il est à noter que le son émis est criard dès que la longueur du bourdon dépasse 42°.

En somme, le son émis par un tuyau portant une anche à un bout et ouvert à l'autre extrémité paraît prendre toutes ses qualités lorsque la fréquence propre du tube, considéré comme tuyau fermé à l'anche et ouvert à l'autre bout, est comprise entre la fréquence de l'anche vibrant sous tuyau et celle de la languette pincée : la fréquence entretenue du tuyau anché est alors égale à la fréquence propre du tube seul.

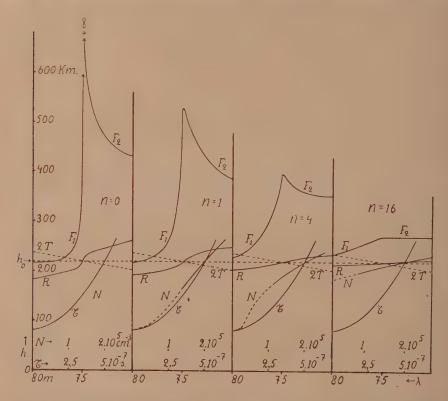
ONDES HERTZIENNES. — Sur l'ionisation de la partie supérieure de l'ionosphère. Note (1) de M<sup>me</sup> Inène Minul et M. Constantin Minul, présentée par M. Aimé Cotton.

La partie supérieure de l'ionosphère, située à 200 kilomètres d'altitude et plus haut a fait l'objet de nombreuses études. On a trouvé que, pour cette région de l'ionosphère, réfléchissant les ondes électriques de longueurs comprises entre quelques dizaines et cent mètres environ, les hauteurs apparentes de réflexion varient, en général, en fonction de  $\lambda$  d'une façon continue. Cependant on a constaté que, pendant la journée et surtout aux basses latitudes, c'est-à-dire pendant que les rayons solaires tombent sur l'atmosphère terrestre sous une incidence voisine de l'incidence normale, les courbes représentant la variation de ces hauteurs avec  $\lambda$  prégentent une ou plusieurs discontinuités ou maxima. L'apparition de ces discontinuités est indissolublement liée à l'accroissement des hauteurs apparentes pour les ondes de fréquences supérieures à la fréquence critique.

L'explication qu'on donne de ce phénomène est que la densité électronique qui varie en cette partie de l'ionosphère en passant par un maximum, ce qui constitue la couche ionisée dite F, présente pendant la journée une variation à deux maxima, un maximum inférieur correspond à une couche  $F_4$  et un second maximum de concentration électronique plus grande, correspondant à une couche  $F_2$  placée plus haut. Après leur séparation le matin la couche  $F_2$  monte aux altitudes plus grandes, puis redescend l'après-midi pour se confondre avec  $F_4$ .

<sup>(1)</sup> Séance du 12 avril 1937.

L'explication réelle de ce phénomène se trouve dans la variation du gradient de la densité électronique de l'ionosphère par rapport à l'altitude, avec la position du soleil. Le matin et le soir les rayons solaires rasants ionisent fortement les parties supérieures de l'ionosphère. Il subissent une absorption notable avant de pénétrer plus bas, de sorte que l'ionisation décroît d'une façon rapide à mesure que l'on considère les couches de plus



en plus profondes de l'atmosphère. Vers midi, les rayons solaires normaux moins absorbés par les couches supérieures, pénètrent plus bas et la décroissance de l'ionisation est moins rapide. Comme nous le verrons plus loin, elle tend vers une variation avec l'altitude aussi lente que celle de  $\tau$ , intervalle de temps entre deux chocs successifs d'un électron contre les molécules. Pour calculer, d'après la théorie de Ionescu et Mihul (2), les

<sup>(2)</sup> Journal de Physique, 6, 1935, p. 388.

hauteurs apparentes de réflexion, nous avons choisi la variation de  $\tau$  avec l'altitude représentée par notre courbe  $\tau$ , reproduite dans les quatre diagrammes, et les ionisations données par la formule

$$\frac{\mathrm{N}\,e^2}{\pi\,m}=3.2\times 10^{19}\tau\varphi_n(\tau),$$

où

$$\varphi_n(\tau) = \mathbf{1} - \mathbf{1},0368n[\tau.10^6 - 2.(\tau.10^6)^2],$$

représentées pour n=0,1,4 et 16 par les courbes N (3). Dans ces conditions, quelle que soit la valeur de n, la constante diélectrique pour  $\lambda=75^{m}$  est annulée juste à la hauteur  $h_0$ , où

$$\tau = 2 T_{(\lambda = 75m)} = \frac{2.7500}{3.10^{10}}$$

Les résultats de nos calculs sont donnés par les courbes  $F_i$ ,  $F_2$  de notre figure, tout à fait pareilles à celles obtenues par Berkner et Wells à Huançayo au Pérou. On voit que la discontinuité dans la courbe  $F_iF_2$  pour  $\lambda=75^m$  est liée à la variation de N proportionnelle à celle de  $\tau$ ; que cette discontinuité se transforme en un maximum quand le rapport  $N/\tau$  admet pour la hauteur  $h_0$  une dérivée  $d\phi/d\tau>0$ ; qu'à mesure que la valeur de  $d\tau\phi/d$  devient plus grande ce maximum devient de moins en moins accentué pour disparaître complètement. En même temps la branche  $F_2$  descend de plus en plus bas; la cause principale en est que les signaux dont les ondes plus courtes que  $\lambda=75^m$  subissent leur retard principal à la hauteur où  $\tau=2T$ , au-dessous du niveau  $h_0$ , là où la densité électronique est d'autant plus petite que  $d\phi/d\tau$  est plus grande, ce qui fait que le retard de ces ondes s'atténue quand  $d\phi/d\tau$  croît.

Nos conclusions sur l'ionisation de la haute ionosphère sont confirmées par les observations des échos de grande durée qui s'observent plus fréquemment dans les régions tropicales, précisément lorsque les conditions d'ionisation sont favorables au fonctionnement des canaux ionosphériques supérieurs. Or on sait, d'après la théorie de Ionescu et Mihul, que ces échos n'apparaissent que si le signal radioélectrique pénètre dans un canal situé assez haut pour qu'à la suite des variations de l'ionisation avec l'heure locale et la latitude il soit terminé par l'annulation de la constante diélectrique.

<sup>(3)</sup> Nous avons choisi les échelles de  $\tau$  et de N de telle sorte que pour  $\varphi = r$  la courbe N soit confondue avec la courbe  $\tau$ .

RADIATIONS. — Sur l'ionisation de l'air par les diélectriques électrisés. Note (1) de M. Frantz Perrier, présentée par M. A. Cotton.

M. G. Reboul (²) explique les inversions de courant produites par un diélectrique qui se décharge dans une chambre d'ionisation, en faisant intervenir une ionisation de l'air environnant le diélectrique; M. W. Eichenberger (³), niant le rôle de l'air, rapproche l'inversion constatée de celles qui résultent de polarisations inverses successivement imposées à un diélectrique préalablement placé entre deux armatures métalliques.

J'ai repris ces expériences en m'imposant de maintenir le diélectrique dans un champ de sens constant (y compris bien entendu les champs créés par la propre charge du diélectrique et les charges d'influence développées sur les conducteurs voisins). J'ai veillé également à ce que des résidus de charge ne viennent pas inverser ces champs. On sait en effet (4) que des densités de plusieurs unités électrostatiques peuvent persister très longtemps sur un diélectrique.

Le diélectrique utilisé était une lame d'ambre dressée et polie au rouge d'Angleterre afin d'en faciliter le nettoyage : un lavage à grande eau, suivi d'un lavage à l'alcool et d'un séchage par évaporation naturelle, supprimait tout résidu décelable. Ce traitement a été appliqué avant toute mesure. Par surcroît de précaution on n'électrisait le diélectrique que sur une face, toujours la même, et l'on plaçait l'ambre, pendant le frottement, sur une lame au sol provenant de la feuille de laiton qui a servi à construire la cage d'ionisation. Aussitôt après l'électrisation le diélectrique était placé en évitant tout frottement accidentel, la face électrisée tournée vers le haut, sur le plateau inférieur de la cage d'ionisation. Ce plateau était réuni à l'une des paires de quadrants d'un électromètre; il était entièrement recouvert par le diélectrique, de sorte qu'aucune charge ne pouvait lui parvenir directement. Le plateau supérieur parallèle au précédent, limitait à 1° l'épaisseur de la couche d'air surmontant l'ambre. Ce plateau était

<sup>(1)</sup> Séance du 12 avril 1937.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 196, 1933, p. 1987, et Journ. de Phys., 7, 1934, p. 329.

<sup>(3)</sup> Helv. Phys. Acta, 9, 1936, p. 467.

<sup>(4)</sup> EGUCHI, Phil. Mag., 49, 1925, p. 178; THIESSEN, WINKEL, HERRMANN, Phys. Zeits., 37, 1936, p. 511.

au sol et l'ensemble de l'appareil protégé électrostatiquement. Les courbes obtenues ont toutes été du type de celles signalées par M. Reboul (loc. cit., p. 330, « 1° anomalie ») et cependant à aucun instant le champ n'a été inversé.

Il est d'autre part facile de constater directement que la charge de la face supérieure de la lame d'ambre, traitée comme ci-dessus, est de signe invariable. Il suffit de constituer avec cette lame un électrophore.

Puisque la charge de la lame est toujours négative et qu'elle ne peut que diminuer, ses variations donnent à l'électromètre un courant de sens constant. Il en résulte que l'inversion constatée est due à la superposition à cette cause d'une cause produisant un effet contraire. En l'absence d'action possible du diélectrique il est légitime de penser, avec M. Reboul, à une ionisation de l'air suivie d'un apport sur le diélectrique de charges positives. Cette ionisation ne se produit que si le diélectrique se décharge; elle cesse, bien que le diélectrique soit chargé lorsque la répartition des charges d'influence et de polarisation annule le champ à l'intérieur du diélectrique.

Avec les précautions prises, l'expérience ne peut donc pas se ramener, comme le prétend M. Eichenberger, au cas du diélectrique qui a subi des polarisations inverses. D'ailleurs, la théorie de Boltzmann-Hopkinson appliquée par M. Eichenberger est insuffisante. Il faut tenir compte de la conductibilité du diélectrique, conductibilité qui n'est pas négligeable pour des champs aussi intenses que celui qu'un diélectrique chargé depuis peu crée en lui-même.

La théorie complète faite, à partir des recherches de Jacques Curie (\*) (qui traduisent graphiquement le principe de superposition et l'influence de la conductibilité) montre qu'il est nécessaire de supposer l'air conducteur, donc ionisé, pour interpréter l'inversion constatée.

<sup>(5)</sup> Recherches sur le pouvoir inducteur spécifique (Thèse, Paris, 1888).

ÉLECTROCHIMIE. — Compléments à la connaissance des électrolyseurs à cathode de mercure. Note (¹) de MM. O. Dony-Hénault et A. de Jaer, présentée par M. Jean Perrin.

MM. Bosquet et Degand (2) ont constaté naguère la possibilité de préparer des amalgames très concentrés de sodium et de potassium par l'électrolyse des solutions d'alcalis caustiques correspondants.

Le rendement du courant était très élevé, à condition de réaliser simultanément une température de l'électrolyte et du mercure voisine de 100°C. pour maintenir la fluidité de l'amalgame, une densité de courant très élevée et une énergique agitation de la cathode mercurielle et de l'électrolyte susjacent.

Nous avons repris l'étude expérimentale de l'électrolyse à cathode mercurielle, dans le cas des solutions de chlorures alcalins, en portant spécialement notre attention sur les conditions d'agitation du mercure, au sujet desquelles aucune précision n'existe dans la bibliographie électrochimique, en cherchant simultanément à atteindre un rendement du courant voisin de l'unité et une densité de courant très élevée.

Nous résumons ici une série d'expériences poursuivies depuis deux ans. Les hautes densités sont incompatibles avec l'emploi d'une anode de graphite. Nous les avons réalisées à l'aide d'anodes tantale-platine, constituées par l'association, sans aucune soudure, d'amenées de courant tubulaires ou massives en tantale et d'un réseau de platine mince. Le poids de platine engagé est ainsi fortement réduit. Ce système avait déjà été employé par l'un de nous dans l'électrolyse de l'acide sulfurique pour l'obtention d'acide persulfurique. Il donne des amenées de courant très robustes à très faible résistance de passage. En vertu de la haute surtension sur le tantale, le courant anodique se concentre exclusivement sur le platine. Au contraire, un essai de pulvérisation cathodique dans le vide du platine sur le tantale, en apparence parfaitement réussi, a montré que la haute densité de courant détache rapidement le dépôt originel poli mais d'inégale épaisseur.

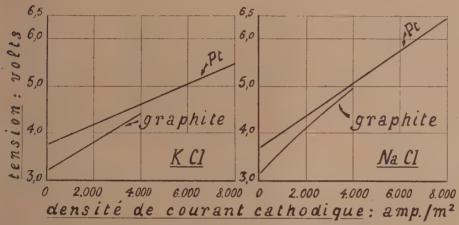
Quant aux cathodes de décomposition par contact de l'amalgame, leur

<sup>(1)</sup> Séance du 5 avril 1937.

<sup>(2)</sup> Expériences inédites dirigées par Dony-Hénault.

nature exerce une grande influence sur le rendement (3). Les meilleurs résultats furent obtenus avec des tôles minces d'un acier inoxydable qui résiste très lontemps à l'amalgamation.

Dans nos expériences, pour étudier l'agitation, nous avons réalisé un électrolyseur à deux compartiments circulaires concentriques. Le compartiment central anodique contient un agitateur à axe vertical dont le mouvement agit à la fois sur la surface mercurielle et sur la couche d'électrolyte sus-jacente. Ce balayage de la surface conduit immédiatement vers la



Tension aux bornes de l'électrolyseur en fonction de la densité de courant pour des anodes de platine et de graphite.

périphérie l'amalgame formé. Chose curieuse, l'expérience montre que c'est à haute densité de courant qu'une agitation modérée de cette nature produit son maximum d'effet. Ainsi toute circulation mercurielle extérieure à la cellule peut être supprimée. Tout d'abord le mercure était ramené par gravité au centre de la cloche anodique par les canaux radiaux d'un fauxfond; ce dispositif, dont on nous a signalé par après un analogue dans une Note de Mac Tear (1901) (4), qui paraît avoir été oubliée et qui ne contient aucune donnée expérimentale, a été reconnu superflu et les canaux supprimés. La quantité de mercure immobilisée dans l'électrolyseur s'en trouve ainsi encore diminuée.

<sup>(3)</sup> Müller et Riedel, Zeits. f. Elektrochem., 26, 1920, p. 104.

<sup>(\*)</sup> Holbling, Fortschritte, 1895-1903; B. A. 16874.

D'anciennes expériences (\*) révèlent l'influence favorable de la densité sur le rendement du courant, jusqu'à des densités de 2000 amp/m² environ. Nos expériences ont permis d'atteindre des densités de courant de l'ordre de 7000 amp/m² de mercure avec des rendements voisins de 1, la température de marche étant de 55°C.

Les diagrammes et les chiffres ci-joints donnent l'allure générale des phénomènes.

Électrolyse de KCl.

Electrolyse de NaCl.

-	Courant.		Rendement	Courant.		Quantité d'élec-	Rendement du
Intensité (ampères).	Densité (amp/m²).	tricité (amp/h).	courant (°/0). '	Intensité (ampères).	Densité (amp/m²).	tricité (amp/h).	courant $({}^{0}/{}_{0})$ .
39	2170	125	72,6	30	1665	270	88,7
69	3840	202	86,8	60	333o	270	93,6
88	4890	269	95,0	90	5000	270	99,5
120	6670	450	93,2	120	6670	210	96,9
				130	7220	490	91,0

ÉLECTROLYSE. — Sur un nouveau phénomène observé dans les piles dont une électrode est polie. Rôle de la couche de Beilby. Note de MM. Albert Grumbach et Félix Taboury, présentée par M. Aimé Cotton.

L'étude des discontinuités déjà signalées dans les piles photovoltaïques à matières colorantes (') nous a conduits à reprendre l'examen des dissymétries présentées par les éléments dont les électrodes sont constituées par un même métal inaltéré par l'électrolyte. Pour obtenir des surfaces métalliques de petites dimensions et bien définies, nous avons employé des fils de platine soudés dans du verre, coupés au ras de celui-ci, les sections étant soigneusement polies. Une électrode de ce genre se comporte d'une manière qui n'a pas été décrite jusqu'à présent, sans doute parce que les expérimentateurs ont toujours appliqué aux électrodes des forces électromotrices trop élevées : un élément, à eau acidulée par exemple, muni d'une électrode polie et inaltérable et d'une seconde électrode polie ou non du même métal ne fournit pas comme on pourrait s'y attendre, une faible force électromo-

<sup>(8)</sup> GLASER, Zeits. f. Elektrochem., 8, 1902, p. 552; LEBLANC et CANTONI, Zeits. f. Elektrochem., 11, 1905, p. 609; TAUSSIG, Trans. Farad. Soc., 5, 1909, p. 258.

<sup>(1)</sup> A. GRUMBACH et F. TABOURY, Comptes rendus, 193, 1931, p. 1178; 194, 1932, p. 84.

trice mesurable à l'électromètre capillaire; celui-ci semble être en circuit ouvert, il est sensible à toutes les influences électrostatiques.

Les expériences réalisées par l'un de nous au moyen d'un électromètre à corde bien protégé électrostatiquement, avec enregistrement photographique continu, montrent que l'électrode constituée par une petite surface d'or ou de platine poli joue le rôle d'un condensateur shunté par une forte résistance. L'or fondu ne possède pas cette propriété. Toute précaution a été prise contre la présence de traces de matières grasses sur le métal : flambage rapide de l'électrode, lavage à l'acétone, chauffage à 300° dans le vide (10-3 mm de mercure) pendant 3 heures. L'effet a été observé dans divers électrolytes minéraux et organiques; il réapparaît après emploi momentané de la cellule comme voltamètre, à condition de ne pas pousser l'électrolyse assez loin pour détruire la couche superficielle. On observe d'ailleurs toujours une dissymétrie.

Il existe certainement une relation entre ce phénomène et la couche de Beilby formée à la surface du métal par polissage. Il n'y a plus d'arêtes cristallines et les atomes sont répartis comme ceux d'un liquide; nous venons de voir que, dans ces conditions, le passage du courant n'est possible qu'à partir d'une certaine différence de potentiel. Au delà de ce seuil, l'anomalie disparaît, mais, puisqu'on la retrouve après suppression de la force électromotrice extérieure, il est naturel d'attribuer son origine à l'état particulier de la surface métallique. La fuite du condensateur fictif est d'autant plus faible que le polissage a été mieux exécuté; elle semble due aux résidus de cristallisation.

Ces résultats nouveaux devront être confrontés avec ceux que les diagrammes de diffraction électronique par des couches de Beilby ont déjà fournis.

Ajoutons qu'il faudra tenir compte de ces faits dans l'interprétation de toutes les expériences où l'on a employé des électrodes polies inaltérables : tel est le cas, par exemple, de celles que l'on a faites sur le détecteur électrolytique (Ferrié, Tissot) et aussi sur le retard de l'électrolyse sur la force électromotrice polarisante (2).

<sup>(2)</sup> A. GRUMBACH, Comptes rendus, 156, 1913, p. 542.

ÉLECTRONIQUE. — Sur l'origine de la radiation cosmique.

Note (1) de M. Hannes Alfven, transmise par M. Maurice de Broglie.

Production des rayons. — Selon les lois classiques de l'électrodynamique, chaque mouvement dans un champ magnétique produit ordinairement une force électromotrice. Nous savons que la Terre et le Soleil sont entourés de champs magnétiques, il est très probable qu'il en est de même de toutes les étoiles. Alors, les mouvements stellaires, et en particulier les rotations des étoiles doubles, doivent produire des forces électromotrices, qui deviennent très grandes, en conséquence des dimensions énormes et des vitesses très grandes des astres. Un calcul montre que 10<sup>40</sup>; 10<sup>41</sup> et même 10<sup>42</sup> volts sont probables. Des particules chargées, accélérées par ces tensions, peuvent avoir les mêmes énergies que les rayons cosmiques, on peut supposer qu'une partie au moins de la radiation cosmique est produite de cette manière.

Plusieurs mécanismes sont possibles. Le cas spécial où une étoile double est considérée comme un cyclotron cosmique a déjà été discuté (²). Mais il y a aussi d'autres dispositifs qui semblent être beaucoup plus efficaces. En particulier, l'une des composantes d'une étoile double peut fonctionner presque comme un inducteur unipolaire, donnant une tension énorme, et émettant des particules positives dans une direction et des particules négatives dans la direction opposée. Il n'est pas déraisonnable d'envisager des courants de 108 à 1010 ampères.

Champs électromagnétiques dans l'espace interstellaire. — Les courants des générateurs des étoiles doubles doivent produire des champs magnétiques considérables. Puisque le champ d'un courant rectiligne décroît seulement comme  $r^{-1}$ , ces champs s'étendent sur un domaine très grand de l'espace. Un courant de 10° ampères, rectiligne et infiniment long, produit un champ magnétique, qui, à la distance de deux années de lumière, est 10<sup>-10</sup> gauss. S'il y a un très grand nombre de tels générateurs, le champ magnétique dans l'espace interstellaire n'est pas du tout négligeable.

Si la valeur moyenne du champ magnétique est 10<sup>-14</sup> gauss, un électron d'énergie 10<sup>10</sup> e-volts a une trajectoire ayant un rayon de courbure moyen

<sup>(1)</sup> Séance du 31 mars 1937.

<sup>(2)</sup> Nature, 138, 1936, p. 761; Zeits. f. Physik (sous presse).

de trois années de lumière. Il est ainsi très improbable que la particule s'éloigne de plus que quelques centaines d'années de lumière du générateur qui l'a produite. La radiation cosmique doit alors être un phénomène assez local, tous les corpuscules cosmiques que nous recevons étant produits dans l'intérieur d'une sphère ayant un rayon de quelques centaines d'années de lumière autour de nous.

Indépendance du temp sidéral. — Comme les particules suivent des trajectoires irrégulièrement courbées, l'intensité de la radiation cosmique ne doit pas être une fonction périodique du temps sidéral; et, en effet, les indications expérimentales n'ont pas mis en évidence de variations certaines à ce point de vue.

Intensité de la radiation. — Si les générateurs des étoiles doubles sont également distribués dans l'espace de telle manière qu'il y a un générateur dans chaque volume U, ce générateur doit, quand l'équilibre est atteint, compenser les pertes de radiation dans ce volume. La perte principale doit provenir de l'absorption dans la matière interstellaire, qui selon les calculs des astronomes a une densité de 10<sup>-25</sup> g/cm<sup>3</sup>. Si le coefficient moyen d'absorption est  $\mu = 5.10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/g, on trouve qu'il est nécessaire d'avoir un générateur à 10<sup>14</sup> volts et 10<sup>16</sup> ampères dans tout volume de 2000 années de lumière de rayon pour produire l'intensité observée sur la Terre. D'après ce que nous venons de dire, nous pouvons penser qu'une partie assez grande de la radiation cosmique (ou peut-être son intensité totale) est produite de cette manière.

OPTIQUE. — Les courants de Tesla appliqués à la stroboscopie. Note (1) de M. VITOMIR H. PAVLOVIĆ, présentée par M. Aimé Cotton.

On trouve cité dans la littérature l'emploi des étincelles des courants de Tesla dans la stroboscopie. Ces étincelles, en effet, sont très brèves, elles ont une grande intensité en même temps qu'un pouvoir actinique très remarquable. Mais elles constituent une source de lumière d'une surface insuffisante pour faire la stroboscopie des grands objets.

Nous avons fait des essais de stroboscopie non pas avec la lumière des étincelles, mais en utilisant les courants de Tesla de haute fréquence pour produire de la lumière par la décharge dans des tubes sans électrodes.

<sup>(1)</sup> Séance du 5 avril 1937.

(Nos tubes étaient en réalité des vases de Dewar en forme de ballons.)

Dans nos essais de stroboscopie avec cette lumière nous avons obtenu des résultats excellents.

Nous croyons pouvoir expliquer ce succès. Nous pensons que les éclairs de cette lumière peuvent avoir une durée encore plus petite que les éclairs de la lumière des étincelles, et les courants de décharge dans des tubes sans électrodes sont plus amortis que les courants du circuit de Tesla.

Les courants de Tesla, de haut potentiel de grande fréquence produits par les transformateurs de Tesla ou Oudin peuvent aussi être utilisés dans la stroboscopie. Comme les potentiels de ces courants sont très élevés, la lumière peut avoir une intensité plus grande et surtout on peut produire de la lumière aussi bien dans des tubes avec électrodes que dans des tubes sans électrodes, ou même sans aucun tube. Nous avons fait de la stroboscopie avec la lumière jaillie du transformateur de Tesla ou Oudin avec un succès satisfaisant.

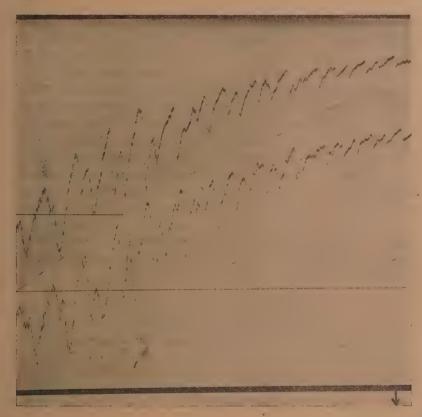
SPECTROSCOPIE. — La prédissociation induite de la molècule de tellure soumise à des champs magnétiques intenses. Note (¹) de M. Ernst Olsson, présentée par M. Aimé Cotton.

J'ai étudié, avec le grand électroaimant de Bellevue, l'influence de champs magnétiques intenses sur le spectre d'absorption du tellure. Les pièces polaires, distantes de 29<sup>mm</sup>, donnaient un champ de 45 000 gauss; ces pièces étaient assez grandes pour qu'on fût certain de l'uniformité du champ. Le tellure était enfermé dans un tube vide en silice fondue où la lumière effectuait dans la couche absorbante un trajet long d'environ 3<sup>cm</sup>; ce tube était chauffé par un four électrique. Un tube latéral, muni d'un enroulement séparé, permettait de régler la tension de vapeur du tellure. Une difficulté résultait de ce que le four se refroidissait davantage quand l'électroaimant était excité, par suite de la diminution qu'éprouve à chaud le paramagnétisme de l'oxygène; pour compenser cette action, on chauffait plus fortement le four lorsque le champ était établi. Sur chaque plaque on a fait en tout 13 clichés du spectre avec et sans champ, et avec des temps de pose différents de façon qu'on pût former une échelle d'intensités. Le spectrographe (modèle Cojan-Huet à deux prismes) avait, dans la région

<sup>(1)</sup> Séance du 8 mars 1937.

spectrale employée, une dispersion moyenne de 20 angströms par millimètre.

Le résultat a été que le champ magnétique modifie d'une façon frappante l'aspect du spectre d'absorption, certaines bandes augmentant d'intensité plus que d'autres. Un fait pourtant plus remarquable encore est que,



malgré la faible dispersion employée, on constate déjà que les bandes influencées par le champ deviennent manifestement plus disfuses. Cela prouve que l'effet peut atteindre une grandeur que l'on n'aurait pas cru auparavant possible d'observer.

On interprétait jusqu'ici le changement d'intensité comme une conséquence de l'élargissement des lignes, mais on pensait qu'un tel effet ne pouvait être observé qu'avec une forte dispersion, qu'il permettait d'observer la structure rotationnelle de la molécule.

D'après nos observations, cette influence s'exerce sur les états excités caractérisés par les nombres quantiques allant de v'=5 à v'=15 (²). Les bandes appartenant à des états d'oscillation moléculaire pour lesquels v' dépasse 15 sont déjà diffuses à cause de l'effet d'isotopie et on ne peut, pour cette raison, déduire de leur examen des conclusions certaines.

Il est intéressant de comparer ces résultats avec ceux des expériences sur la prédissociation induite par la présence d'un gaz étranger (3) et avec les expériences sur l'extinction magnétique de la fluorescence de la vapeur de tellure (\*). Smoluchowski, qui n'étudiait que les niveaux k'=11et v'=22, constatait que l'extinction de la fluorescence était plus forte pour v' = 11 que pour v' = 22, ce qui s'accorde avec nos observations. Au contraire. Kondratjew et Lauris indiquaient qu'il n'existait pas de prédissociation induite pour c' plus grand que 10, ce qui est en désaccord avec les observations de Smoluchowski et avec les nôtres. Comme on peut le voir sur les microphotogrammes reproduits sur la figure, v'=11 est plus modifiée que v'=13 et v'=12 plus que v'=10; le maximum de la prédissociation induite doit apparaître pour c'=11. L'assertion de ces auteurs que le maximum doit être cherché pour v'=4 ou pour une valeur inférieure, ne peut être correcte que si l'on suppose l'existence de plusieurs maxima, ou si l'on admet que la présence d'un gaz étranger ou l'intervention d'un champ magnétique exercent des influences différentes sur la prédissociation induite.

SPECTROSCOPIE. — Les bandes (OH) et (CH =) du phénol et de ses dérivés entre 6000 Å et 9500 Å. Note de M. Pierre Barchewitz, présentée par M. Aimé Cotton.

Nous signalions (1) que la bande fondamentale (OH) des alcools à 3<sup>\mu</sup> ne devait pas faire partie de la série des bandes harmoniques trouvées par Freymann (2) à 0<sup>\mu</sup>, 9631, et par nous vers 0<sup>\mu</sup>, 7420; qu'il était possible d'envisager l'existence de deux bandes fondamentales (OH) pour les alcools à 3<sup>\mu</sup> et 2<sup>\mu</sup>, 75. Ces vues ont été confirmées par

<sup>(2)</sup> Cf. E. Olsson, Zs. f. Phys., 95, 1935, p. 215.

<sup>(3)</sup> Cf. Kondratjew et A. Lauris, Zs. f. Phys., 92, 1934, p. 741.

<sup>(\*)</sup> R. Smoluchowski, Zs. f. Phys., 85, 1933, p. 191; S. Genard, Comptes rendus, 198, 1934, p. 816.

<sup>(1)</sup> P. BARCHEWITZ, Comptes rendus, 203, 1936, p. 1244.

<sup>(2)</sup> Ann. de Physique, 10, 1933, p. 243; Comptes rendus, 204, 1937, p. 1063.

Errera et Mollet (3) et Fox et Martin (4); il est d'ailleurs possible que la structure des bandes (OH) soit encore plus complexe.

Pour le phénol et ses dérivés, on distingue deux bandes (OH) à la température ordinaire, d'inégales intensités, la bande située vers les grandes longueurs d'onde ne correspondant probablement pas à la bande de 3<sup>4</sup> des alcools.

Position des bandes (OH). — Pour les composés dérivés du phénol à l'état pur ou dissous à saturation, deux bandes (OH) sont nettement visibles. Leurs positions dépendent de la nature et de la position du substituant, ou des substituants, par rapport au vibrateur (OH). Le tableau suivant indique les positions des bandes (OH) pour quelques composés:

λd	e la 1ºº bande (OH)	λ de la 2º bande (OH
Nom du corps.	èn Å.	en Å.
Phénol pur	. 7466 F	7598 f
o-Chlorophénol pur		7696 F
p-Chlorophénol diss	. 7495 F	7629 f
Xylénol 1-3-4 diss	. 7498 F	7610 f
Xylénol 1-3-5 diss	. 7458 F	7616 f
Xylénol 1-3-2 diss	. 7460 F	7620 f

(F, bande intense; f, bande faible.)

Intensité des bandes (OH). — Pour le phénol (5) et ses dérivés à l'exception des dérivés halogénés ortho du phénol, la bande la plus intense est située vers les courtes longueurs d'onde; au contraire, pour l'orthochlorophénol, les intensités des deux bandes sont renversées.

Se servant des résultats obtenus en solution diluée par Wulf, Liddel et Hendricks (6), Pauling a admis l'existence des formes cis et trans pour les dérivés halogénés ortho du phénol; or l'existence de deux bandes (OH) pour le phénol et ses dérivés montre que cette hypothèse est trop restreinte. On pourrait admettre que les molécules voisines ont une action sur le vibrateur (OH) déterminant ainsi l'apparition de la bande (OH) vers les grandes longueurs d'onde. On peut d'ailleurs accepter encore l'hypothèse de Pauling pour expliquer l'existence des deux bandes dans les dérivés orthohalogénés, ainsi que le renversement dans l'intensité de leurs bandes.

<sup>(3)</sup> Nature, 138, 1936, p. 882.

<sup>(4)</sup> Nature, 139, 1937, p. 507.

<sup>(5)</sup> A. NAHERNIAC, Ann. de Physique, 7, 1937, p. 528.

<sup>(6)</sup> O. R. Wulf, V. Liddel et S. B. Hendricks, J. amer. Chem. Soc., 58, 1936, p. 2287.

Influence de la température et de la concentration sur les bandes (OH). — L'effet de la température a été étudié sur le phénol pur en particulier, on constate un déplacement de la bande (OH) (la plus intense) vers les courtes longueurs d'onde, l'augmentation d'intensité de cette bande est relativement faible comparativement à celle des alcools. La bande (OH) située vers les grandes longueurs d'onde disparaît assez rapidement par élévation de température.

En fonction de la concentration (dans CCl<sup>3</sup> et CHCl<sup>3</sup>) la bande (OH), la plus intense, se déplace vers les courtes longueurs d'onde, ce déplacement étant particulièrement grand pour les faibles concentrations.

Influence de la température sur la position des bandes (CH =) du phénol. — En étudiant le spectre d'absorption du phénol entre 20 et 300°, nous avons observé un fait qui ne semble pas avoir été signalé : la bande (CH =) à 0<sup>4</sup>,87 du phénol se déplace vers les grandes longueurs d'onde par élévation de température (8714 Å à 20° et 8739 Å à 300°).

A 20° la bande (CH =) est déplacée vers les courtes longueurs d'onde par rapport à la bande du benzène (8736 Å), le groupement (OH) joue le rôle d'un groupement électronégatif par rapport au noyau benzénique; au contraire, à haute température, il joue le rôle d'un groupement électropositif, comme l'indiquent les expériences sur les moments électriques.

SPECTROSCOPIE. — Spectres d'absorption infrarouges de dérivés mono et disubstitués du benzène. Symétrie du benzène. Note de M. Jean Lecomte, présentée par M. Aimé Cotton.

Nous avons obtenu, entre les fréquences de 1350 et 500 cm<sup>-1</sup> environ, les spectres d'absorption d'une vingtaine de dérivés monosubstitués C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>— X et d'une centaine de dérivés disubstitués X—C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>— Y (ortho, méta, para) dont les plus caractéristiques correspondent à X ou Y = CHO, NH<sup>2</sup>, OCH<sup>3</sup>, OH, F, CH<sup>3</sup>, CN, Cl, Br, NO<sup>2</sup>, I. Un petit nombre seulement de ces composés avait été étudié et seulement entre 1350 et 700 cm<sup>-1</sup>.

Dans notre région, sauf pour une vibration de NO<sup>2</sup> entre 1300 et 1350 cm<sup>-4</sup>, de O.—CH<sup>3</sup> vers 1020 cm<sup>-4</sup>, de C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>—CO entre 630 et 675 cm<sup>-4</sup>, nous avons reconnu qu'en première approximation les différents groupements X ou Y se comportent comme des masses ponctuelles. Quand on les étudie dans l'ordre que nous avons indiqué, on observe un déplacement de certaines bandes vers de plus faibles fréquences (NO<sup>2</sup> donne

cependant lieu à quelques exceptions). Les groupements CHO, NH<sup>2</sup>, OCH<sup>3</sup>, OH, CH<sup>3</sup> apparaissent ici presque comme équivalents. Nous trouvons ainsi une généralisation et une confirmation d'un précédent travail sur les dérivés halogénés du benzène (¹). Voici les positions des bandes infrarouges les plus importantes.

## I. Dérivés monosubstitués.

	Influence du substituant X.	Absorption infrarouge.	/ Raies Raman (2).
990-1000 1020-1030	très grande très faible	très faible	fortes douteuses faibles très fortes très fortes
	faible	moyenne	

II. Dérivés disubstitués. — Nous avons choisi pour X l'un des groupements ci-dessus indiqués et nous avons étudié les déplacements des bandes en faisant varier Y. Nous avons recommencé en prenant pour X un autre groupement et en changeant Y et ainsi de suite.

	Dérivés ortho.		
Positions extrêmes des bandes555	Influence du substituant.	Absorption infrarouge.	Raies Raman (2):
sort de notre	pour X constant, influence de Y grande	moyenne .	fortes
520–575 750–630	pour X constant, influence de Y faible pour X constant, influence de Y très grande, tant que X est léger, et dimi-		fortes très fortes (sauf pour NO <sup>2</sup> )
725-750 775-850 855-865	nuant beaucoup avec X lourd faible pour X constant, influence de Y faible très faible	très forte , forte , faible (*)	faibles faibles faibles
`(*) pour X	et Y légers, augmente avec leur poids.		

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 201, 1935, p. 1340.

<sup>(2)</sup> D'après les déterminations d'autres auteurs, principalement de M. Kohlrausch et de ses élèves.

## Dérivés métu.

Positions			
extrêmes		- E	Raies
des bandes.	Influence du substituant.	infrarouge.	Raman (2).
680-690	très faible	très forte	?
650-740	pour X constant, influence de Y grande, tant que X est léger, et diminuant beaucoup avec X lourd	très forte	très fortes
715-780	pour X constant, insluence de Y faible, même pour Y lourd	forte	faibles
875-797	pour X constant, influence de Y sensible, seulement pour Y lourd	forte	faibles
865-920	pour X constant, influence de Y faible	augmente (*)	faibles
(*) avec le	poids de X et de Y.		
p	Dérivés para.		
Positions extrêmes			
des bandes.	Influence du substituant.	Absorption in	ifrarouge.
660-675	pour X constant, influence de Y notable, si X est léger, et diminuant beaucoup quand le poids de X croît	variable (sou	event forte)
650-700	pour X constant, variation faible avec Y	généralement	moyenne
715-740		assez forte or	u forte
785-845	pour X constant, variation très faible	très forte	
22 oKK			faible
930-955	pour X constant, variation faible avec Y	moyenne ou	Taible

Sauf pour la bande des dérivés para qui se place entre 785 et 845 cm<sup>-1</sup>, il ne semble pas y avoir de correspondance entre l'absorption infrarouge et les raies Raman.

Pour les dérivés ortho, méta, para il existe, de plus, entre 975 et 1075 cm<sup>-1</sup>, une ou deux régions de forte absorption pour lesquelles l'influence de X et Y reste faible.

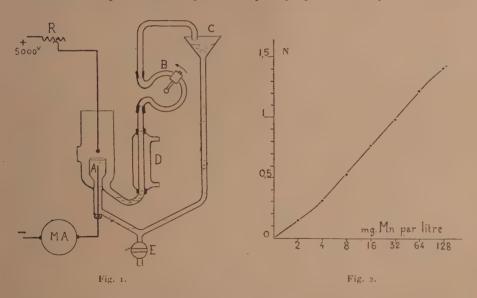
Symétrie du benzène. — Ainsi que l'on fait remarquer certains auteurs, M. Kohlrausch en particulier, il doit exister une correspondance plus ou moins parfaite entre les spectres infrarouges et Raman des dérivés monosubstitués ou disubstitués ortho et méta, que la symétrie de la molécule de benzène soit ternaire ou sénaire. Pour les dérivés para, le modèle de Kékulé du benzène donnerait une symétrie  $C_{4h}$  et le parallélisme des spectres infrarouge et Raman devrait se poursuivre. Nos mesures indiquent que tel ne semble pas être le cas. Elles s'accorderaient beaucoup mieux avec une

symétrie sénaire de la molécule de benzène. Les dérivés para prendraient ainsi la symétrie  $D_{2h}$ , dans laquelle seulement la moitié des modes de vibration peut donner naissance à des raies Raman ou à des bandes infrarouges, aucune correspondance n'existant entre les deux phénomènes.

ANALYSE SPECTRALE. — Sur l'analyse quantitative des solutions métalliques au moyen du spectrographe. Note de MM. PIERRE JOLIBOIS et ROBERT BOSSUET, présentée par M. Paul Lebeau.

L'un de nous (') a étudié quelques propriétés de l'étincelle en courant continu à la surface d'un électrolyte. Lorsque le liquide est négatif, on obtient un spectre très simple du métal de la solution, superposé aux bandes de la vapeur d'eau et de l'azote.

Grâce au dispositif de la figure 1 on peut projeter, au moyen d'une len-



tille, l'image de l'étincelle sur la fente du spectrographe, sans changer d'une expérience à l'autre les positions relatives de l'étincelle, de la lentille et de la fente. La longueur de l'étincelle est également constante, car elle jaillit

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 200, 1935, p. 1020; 202, 1936, p. 400; 202, 1936, p. 1496.

entre une anode fixe de platine et un ménisque maintenu au même niveau en faisant déborder constamment le tube A par circulation de l'électrolyte dans l'appareil au moyen de la pompe B. Cette dernière est constituée par un tube de caoutchouc écrasé au moyen d'un galet mobile animé d'un mouvement de rotation (pompe à transfusion de Lecomte de Noüy).

Le liquide s'écoule ainsi sous pression constante grâce à l'entonnoir C. Il est refroidi par un réfrigérant en platine D pour éviter toute évaporation au cours de chaque expérience d'une durée de 5 minutes.

D'autre part la quantité d'électricité qui passe dans l'étincelle est constante, ce qu'on vérifie ou moyen d'un milliampèremètre maintenu à 40 milliampères grâce au rhéostat R.

Le changement de l'électrolyte se fait au moyen du robinet E, que l'on peut tourner sans imprimer aucun déplacement de l'appareil.

On peut de la sorte sur une même plaque reproduire plusieurs spectres correspondant à des concentrations connues, déterminer le noircissement d'une raie caractéristique de l'élément cherché et construire ainsi la courbe de noircissement en fonction de la concentration.

S'il s'agit de déterminer une concentration inconnue, on mesurera le noircissement N sur la même plaque et par interpolation, au moyen de la courbe d'étalonnage, on en déduira la teneur du liquide.

Nous avons montré (²) qu'une grande quantité constante de chlorure d'ammonium donnait à l'émission des raies métalliques une grande sensibilité et rendait très faible l'influence des autres métaux sur les mesures faites en vue de la détermination de l'élément cherché. C'est ainsi que, dans le cas du manganèse, l'étude de la raie 2798,3, faite avec un spectrographe Féry et un microphotomètre à cellule, nous a montré qu'on se trouvait dans de bonnes conditions analytiques pour des liqueurs contenant 0,32<sup>ms</sup> de manganèse dans 20<sup>cm²</sup> de solution (voir figure 2 la courbe d'étalonnage).

Les nombres obtenus, dans trois expériences d'analyse d'une solution synthétique de manganèse à 0,320mg pour 20cm, ont été 0,325, 0,328, 0,321.

Nous poursuivons ces études en cherchant à fixer les meilleures conditions d'analyse d'autres éléments.

<sup>(2)</sup> Voir Comptes rendus, 203, 1936, p. 1497.

PHOTOÉLECTRICITÉ. — Influence de l'intensité lumineuse sur la sensibilité des compteurs photoélectriques. Note de M. Jean Roulleau, présentée par M. Georges Urbain.

La plupart des mesures effectuées avec les compteurs photoélectriques exigent que l'on connaisse la relation entre l'accroissement du nombre des décharges  $\Delta N$  et l'intensité  $\mathcal J$  du flux lumineux qui provoque celles-ci. Cette étude a déjà été effectuée, pour de faibles variations d'énergie, par R. Audubert ('), qui a montré que, dans ce cas,  $\Delta N$  est proportionnel à  $\mathcal J$ .

J'ai cherché à étendre ces résultats en utilisant, d'une part des flux lumineux sensiblement monochromatiques (afin d'éliminer autant que possible les effets parasites analogues à ceux qu'a signalés C. Lapicque (²) sur les cellules à couche d'arrêt, et toujours possibles avec les cathodes semi-conductrices) et d'autre part, des variations de flux aussi grandes que possible. La source de rayonnement utilisée est un tube à hydrogène de Chalonge-Lambrey, dont la lumière, condensée par une lentille de quartz, tombe sur la fente d'entrée d'un monochromateur Jobin et Yvon muni d'un prisme de quartz. La cellule est suffisamment éloignée de la fente de sortie du monochromateur pour que la surface de la photocathode, d'environ 1 cm², soit éclairée de façon sensiblement uniforme.

L'énergie émise par le tube à hydrogène pour différents régimes électriques est déterminée au moyen d'une pile thermoélectrique en ampoule de quartz, sous vide, associée à un thermorelais de Moll et à un galvanomètre de Zernicke. La pile étant soumise au rayonnement total du tube, on constate que l'énergie émise par celui-ci n'est qu'approximativement proportionnelle à l'intensité qui le traverse. En particulier, pour les faibles intensités, inférieures à 10 milliampères, l'émission croît plus vite que ne l'exige la proportionnalité, et obéit sensiblement à la relation

$$W = \alpha i^{\frac{3}{2}}$$
 · (W, énergie émise; *i* intensité).

En rapportant à l'energie incidente, mesurée comme il vient d'être indiqué, l'augmentation du nombre des décharges du compteur photo-électrique, on constate que ces deux grandeurs ne sont proportionnelles que dans un très petit intervalle, lorque  $\mathcal I$  est très faible. Dès que celle-ci

<sup>(1)</sup> Journ. Phys., 7° série, 6, 11, 1935, p. 451.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 196, 1933, p. 1301.

devient notable, la courbe  $\Delta N = f(\mathcal{J})$  s'incurve,  $\Delta N$  croissant de plus en plus lentement. Le tableau suivant donne, à titre d'exemple, quelques-uns des résultats obtenus :

$$\Delta N \begin{cases} 1 & \dots & 7,5. & 13. & 20. & 40. & 87,5. & 200. \\ 2 & \dots & 27 & 43 & 60 & 94 & 149 & 209 \\ 2 & \dots & 60 & 90 & 116 & 173 & 253 & 357 \\ 3 & \dots & 7, & 4 & 7, & 10 & 20 & 40 & 58 \end{cases}$$

On voit que

1° l'incurvation des courbes  $\Delta N = f(\beta)$  est d'autant plus grande que la sensibilité de la cellule est elle-même plus grande.

2° L'incurvation est assez grande pour que la pente  $d\Delta N/d\vartheta$  varie dans le rapport de 10 à 1, lorsque l'énergie lumineuse devient 20 fois plus petite, pour une cellule de sensibilité moyenne. Cette variation considérable suggère la possibilité d'un esset de saturation. Mais il n'a pas été possible de mettre celle-ci en évidence, car, lorsque  $\Delta N$  atteint 1000/min, la saturation n'est pas encore atteinte et le compteur téléphonique utilisé commence à ne plus pouvoir enregistrer la totalité des décharges.

En résumé, la sensibilité des compteurs photoélectriques, définie par le rapport  $\Delta N/\mathcal{J}$ , est d'autant plus faible que le flux lumineux qu'ils reçoivent est plus intense. Toutefois, pour un certain domaine d'intensités, on peut admettre que la sensibilité ne dépend pas du flux lumineux.

CHIMIE PHYSIQUE. — Sur l'énergie d'activation des réactions photogéniques accompagnant la thermolyse des azotures. Note (¹) de M. René Audubert, présentée par M. Georges Urbain.

J'ai montré avec H. Muraour (°) que la dissociation thermique lente des azotures s'accompagne d'une émission de rayonnement ultraviolet décelable par des compteurs photoélectriques de CuI [permettant d'apprécier quelques photons par seconde et par centimètre carré pour une longueur d'onde moyenne de 2150 Å (°)].

L'expérience montre que l'intensité du rayonnement croît rapidement

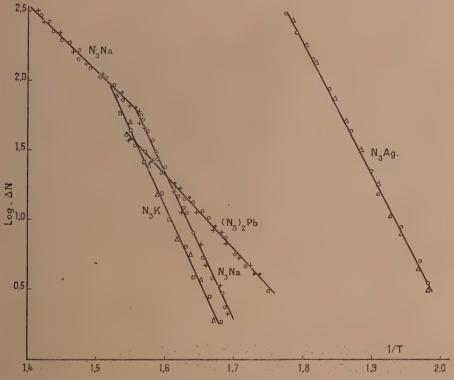
<sup>(1)</sup> Séance du 5 avril 1937.

<sup>(2)</sup> R. AUDURERT et H. MURAOUR, Comptes rendus, 204, 1937, p. 431.

<sup>(3)</sup> R. Audubert, Comptes rendus, 200, 1935, p. 918, et R. Audubert et H. Reithmüller, Comptes rendus, 200, 1934, p. 389.

avec la température, les courbes obtenues par valeurs croissantes et par valeurs décroissantes de cette variable étant superposables.

Il est possible de déterminer les énergies d'activation des réactions photogéniques si l'on admet que l'intensité du rayonnement émis est proportionnelle à la constante de vitesse du processus émetteur. Une telle hypothèse est justifiée par la forme même des courbes représentant la variation de l'effet  $\mathcal I$  avec la température absolue T; si l'on porte en effet 1/T en abscisses et  $\log \mathcal I$  en ordonnées, on a des droites ainsi que le montre la figure;



 $\Delta N=$  accroissement des décharges du compteur photoélectrique (proportionnel à 3).

ce qui justifie l'emploi de la relation connue  $d(\log k)/dT = -E/RT^2$ , grace à laquelle on calcule l'énergie d'activation E. On obtient ainsi les résultats suivants :

Ces trois azotures ne présentent chacun qu'une réaction photogénique. Le cas de l'azoture de sodium est différent, la courbe  $\log J = f(1/T)$  est constituée par deux tronçons de droites dont les pentes correspondent respectivement aux énergies d'activation :  $E_1 = 20000$  à 22000° ;  $E_2 = 9000$  à 11000° . Au-dessous de la température de transition, t = 365° C, le processus  $E_1$  est responsable de l'émission, alors qu'au-dessus c'est le processus  $E_2$ .

Ces résultats permettent donc de conclure que les réactions luminescentes peuvent être de deux types tous deux indépendants du métal associé, par suite caractéristiques du groupement N<sup>3</sup>.

La dissociation lente des azotures ne s'effectue donc pas simplement comme on le croit, en particulier, pour les azotures alcalins, mais par l'intermédiaire d'actes chimiques élémentaires dont certains peuvent être accompagnés d'émission de lumière. Le cas du N³Na est à cet égard intéressant: comme, sous l'élévation progressive de la température le processus à plus grande énergie d'activation se produit le premier, il faut admettre l'existence d'au moins un processus intermédiaire non photogénique, du moins dans le domaine des longueurs d'onde étudié.

Dans tous les cas les énergies d'activation sont faibles, d'autre part les chaleurs de décomposition de N° K et de N° Na sont petites, on ne peut donc expliquer ces émissions de grands quanta par des désactivations simples. Mais on peut rattacher ces émissions à l'activation électronique des radicaux. L'analyse de l'état électronique appliqué par Victor Henri (\*) aux azotures tels que N° Na montre que dans ces composés le groupement N-N se trouve dans un état électronique comparable à l'état activé de la molécule d'azote, C(° II) dont l'énergie d'activation est considérable, de l'ordre de 250000° , ce qui est plus que suffisant pour justifier de la grandeur des photons émis.

<sup>(\*)</sup> Comptes rendus, 203, 1936, p. 67.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — Effet de paroi dans l'évolution des solutions aqueuses de chlorure ferrique. Note de M. Jules Guéron, présentée par M. Georges Urbain.

Nous avons vu (1) que l'étape moyenne de l'évolution des solutions aqueuses de chlorure ferrique est représentée par l'équation

(I') 
$$\frac{\lambda}{\lambda_0} - 1 = [p(\log t_0 + r) + s] \log \frac{t}{t_0},$$

où  $\lambda$  représente la conductivité de la solution après t minutes d'évolution et  $\lambda_0$  sa conductivité initiale. A température et concentration données, r et s sont des constantes, tandis que p et  $t_0$  sont des paramètres qui varient sous des influences que nous allons étudier.

1. Le paramètre p est le même pour toutes les courbes obtenues dans un même vase, sous réserve d'une variation lente liée au vieillissement de la solution stock (qui, par dilution à 100 fois son volume, fournit les solutions étudiées).

II. Au contraire, dans un même vase,  $t_0$  varie d'une courbe à l'autre, et, avec  $t_0$ , la pente  $\alpha$  de la droite D (2), pente définie dans les cas étudiés (à  $40.0 \pm 0.02^{\circ}$ C; solution à 0.0178 mol-g/l de Cl<sup>3</sup>Fe), par l'équation

(II') 
$$\frac{\alpha}{\lambda_0} = p (\log t_0 - 2, 230_7) + 0.408 \quad (2).$$

L'état de la paroi du vase détermine les variations de  $t_0$ .

Ce fait n'est pas surprenant, étant donné ce que l'on sait de l'influence des parois sur l'évolution des solutions aqueuses d'acétate de zinc et de chlorure stannique, et

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 204, 1937, p. 1119.

<sup>(2)</sup> Pour que les  $\alpha$  et les  $t_0$  vérifient l'équation (II') il faut que les courbes soient obtenues avec des solutions fraîchement diluées. Si l'on opère avec des solutions diluées depuis 24 heures ou plus et conservées à froid, l'évolution suit encore une loi de forme (1) (1), mais bien que  $\lambda_0$  ait la même valeur que dans le cas d'une solution fraîchement diluée; autrement dit, bien que l'état ionique initial de la solution portée à  $40^{\circ}$ C ne dépende pas de la date de sa préparation, le point  $(\alpha, \log t_0)$  qui définit l'évolution se place en dehors de la droite (II') relative aux solutions fraîches.

sur diverses réactions de précipitation (3); en outre on constate aisément que les parois d'un vase dans lequel a évolué une solution de chlorure ferrique sont recouvertes, non pas d'un simple dépôt, mais d'un film adhérent d'oxyde ferrique.

Suivant qu'on opère dans un vase propre (traité aux acides, rincé, puis lavé, plusieurs jours durant, à l'eau bouillante, par un dispositif continu apparenté à celui des appareils d'épuisement), dans le même vase moins soigneusement nettoyé, ou aux parois recouvertes d'oxyde laissé par les opérations antérieures (simplement rincé ou longuement lavé à l'eau bouillante) on obtient des valeurs diverses de  $\alpha$  et de  $t_0$ , ces deux grandeurs augmentant à mesure que le nettoyage du vase est plus parfait. En outre les couples  $(\alpha, t_0)$  satisfont à l'équation (II') qu'ils proviennent d'expériences faites avec un vase propre, dont la paroi interne est de verre et de platine, ou avec un vase déjà utilisé, dont la paroi interne est d'oxyde ferrique (\*). Le coefficient p est donc indépendant de l'état de la paroi; puisqu'il varie d'un vase à l'autre il doit être fonction des dimensions du récipient.

## III. On est alors conduit aux conclusions suivantes:

- a. l'hydrolyse lente du chlorure ferrique est, pour une part au moins, une réaction de paroi, comme le sont les réactions de même sorte précédemment étudiées (3);
- b. la réaction est catalysée par un de ses produits, l'oxyde ferrique, comme l'avait montré Heymann (°). Mais on peut préciser l'observation de cet auteur : pour exercer une action il suffit que l'oxyde se trouve sur la paroi : il hâte alors le démarrage de la réaction (t<sub>0</sub> diminue), mais en même temps il la ralentit (α diminue); son action est ainsi complexe;
- c. On peut raisonnablement penser que la réaction se déclenche à la paroi. La période d'induction servirait à une réorganisation du système solution-vase, les particules amicroniques présentes dès l'origine dans la solution, par suite de l'hydrolyse initiale, se distribuant entre solution et paroi (ce qui n'entraîne pas de variation sensible de la conductivité) de façon à déchaîner l'hydrolyse. Celle-ci ne pourrait progresser qu'autant que se serait formée une paroi d'oxyde ferrique. On comprend alors que la préexistence de celle-ci raccourcisse, jusqu'à presque l'annuler, la période

<sup>(3)</sup> J. Gueron, Comptes rendus, 195, 1932, p. 150; Ann. Chim., 11° série, 3, 1935, p. 276 et 324.

<sup>(3)</sup> On constate aisément que l'oxyde prend sur le platine comme sur le verre. Il ne semble pas pas qu'il y ait d'influence spécifique du platine, massif ou divisé, car les expériences faites dans des vases munis d'électrodes brillantes ou d'électrodes platinées donnent des valeurs de p et de  $t_0$  tout à fait comparables.

<sup>(5)</sup> Kolloid Z., 47, 1929, p. 325; 48, 1930, p. 25.

d'induction (°) et que le paramètre p soit indépendant de la nature primitive de la paroi, tout en étant fonction de son étendue ( $^{7}$ ).

d. Il reste à expliquer pourquoi le film pariétal d'oxyde ferrique ralentit la réaction en même temps qu'il en hâte le déclenchement (\*).

CHIMIE MINÉRALE. — Étude par enregistrement photographique de la réduction des oxydes de fer en présence de leurs impuretés naturelles. Note (1) de M. François Olmer, présentée par M. Georges Urbain.

MM. Jolibois et Bossuet (2) ont exposé le résultat de leurs travaux sur les conditions de stabilité, sur la réduction et sur l'oxydation des oxydes d'uranium.

J'ai étudié, par une méthode analogue, l'action de l'hydrogène sur les oxydes de fer, soit purs, soit mélangés avec leurs impuretés naturelles. L'appareil employé se compose d'une chambre de réaction contenant un poids connu de matière. La température de cette enceinte s'élève jusqu'à 1000°, grâce à un four électrique dont la température croît de 100° à l'heure.

Un courant d'hydrogène soigneusement desséché parcourt, par l'intermédiaire d'une trompe à mercure, un circuit fermé comprenant d'une part, la chambre à réaction et d'autre part, un absorbeur à anhydride

<sup>(6)</sup> Une fois la réaction déclenchée elle se propage dans la masse de la solution où prend naissance un colloïde qui constitue une sorte de paroi dissue sur laquelle la réaction progresse (c'est l'autocatalyse de Heymann). On place une solution dans un vase soigneusement nettoyé et l'on observe une période d'induction de 120 minutes environ; au bout de 150 minutes  $(\lambda/\lambda_0-1=0,0008)$  on transvase la solution, à peine opalescente, dans un second vase préalablement placé dans le thermostat, de façon à éviter toute perturbation notable de température. Bien que ce second vase soit nettoyé de façon à donner, avec une solution fraîche, une période d'induction d'une heure au moins, on n'observe pas de nouvelle période d'induction. L'évolution se poursuit conformément à une loi de forme (1).

<sup>(7)</sup> Nous savons en effet que p varie d'un vase à l'autre; de plus, il change, pour un vase donné, lorsqu'on garnit celui-ci d'un remplissage de baguettes de verre.

<sup>(8)</sup> Ce point sera discuté, dans un autre Recueil, en même temps qu'on donnera la justification numérique des résultats résumés dans cette Note et dans celle qui l'a précédée (4).

<sup>(1)</sup> Séance du 12 avril 1937.

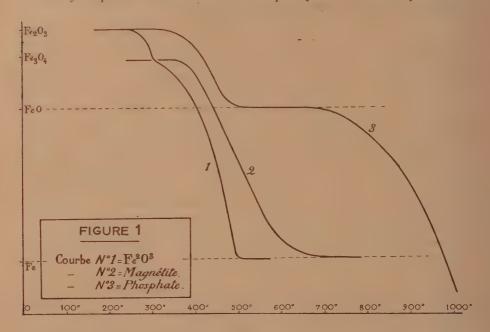
<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 174, 1922, p. 386.

phosphorique, de sorte que la marche de la réduction peut être mesurée par la diminution de pression produite par l'absorption de la vapeur d'eau.

Les courbes pressions-températures sont enregistrées photographique-

Les figures 1 et 2 montrent l'allure de ces courbes.

a. Oxydes purs. — La réduction du sesquioxyde Fe2O3 est représentée



par la courbe 1 (fig. 1). Elle présente un point singulier à 325°, montrant l'existence temporaire de l'oxyde magnétique Fe<sup>3</sup>O<sup>4</sup>.

La magnétite Fe<sup>3</sup>O<sup>4</sup>, préparée par la méthode de M. Chaudron, et la magnétite naturelle donnent des courbes de réductions analogues (fig. 1, courbe 2).

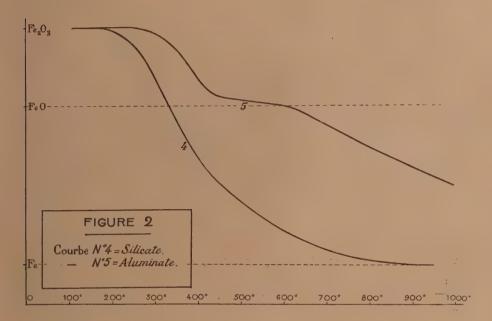
b. Oxyde de fer et carbonate de calcium. — Le mélange équimoléculaire de ces deux corps, calciné au préalable à 1000°, donne une réduction montrant la formation à 550° du ferrite double de calcium Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, 2CaO, déjà signalé par Sosman et Merwin (<sup>3</sup>).

c. Phosphate de fer. - Le début de la réduction est 400°. La courbe

<sup>(\*)</sup> J. Washington Acad., 6, 1916, p. 534.

montre un palier correspondant à FeO, puis la réduction est rapide; le produit final est du fer mélangé de phosphore PFe<sup>2</sup> (courbe 3, fig. 2).

d. Silicate de fer. — Les courbes montrent que la réduction se produit beaucoup moins facilement que dans le cas de l'oxyde pur. La fin de la réduction a lieu à des températures comprises entre 900° et 1000° (courbe 4, fig. 2).



e. Aluminate de fer. — La réduction est très lente : elle n'est jamais achevée à 1000°. Les courbes obtenues présentent un palier, plus ou moins bien défini, correspondant à FeO,  $\Lambda$ l<sup>2</sup>O<sup>3</sup> (courbe 5, fig. 2).

Les courbes sont nettement différentes de celles des oxydes. Plusieurs expériences, exécutées sur des mélanges des deux oxydes préparés séparément, ont donné des courbes présentant toutes les caractéristiques de celles des oxydes purs. Ce n'est qu'après une calcination préalable à 1400° que ces mélanges donnent des courbes identiques à celles de l'aluminate précipité.

En résumé, en opérant toujours dans les mêmes conditions, nous avons montré que la réduction des oxydes de fer par l'hydrogène est modifiée de la manière suivante par l'adjonction d'impuretés.

	Température de la réduction visible.	
Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	280	450-550
Fe <sup>3</sup> O <sup>4</sup>	400	600-700
$\mathrm{Fe^2O^3} + \mathrm{P^2O^5} \dots \dots$		PFe2 vers 1100
$Fe^2O^3 + Al^2O^3 \dots$	280	: 13oo?
$Fe^2O^3 + SiO^2 \dots$	280	800-000

CHIMIE MINÉRALE. — Sur les carbonates basiques verts de cuivre. Note de M. Osias Binder, présentée par M. Georges Urbain.

La malachite peut être reproduite synthétiquement. Toutefois, le produit obtenu renfermé toujours un peu plus d'eau que la formule de la malachite naturelle CO<sup>2</sup>. 2 Cu O. H<sup>2</sup> O l'exigerait (4).

Certains chercheurs considérent le carbonate basique vert synthétique comme un composé basique mal défini (²), alors que, pour d'autres, il s'agit d'une solution solide (³) ou d'un produit défini de formule légèrement différente de celle de la malachite naturelle. Enfin MM. M. Guillot et G. Geneslay (³) ont assuré récemment que la malachite artificielle est identique à la malachite naturelle, pour laquelle ils proposent de réviser la formule en l'écrivant 4CO².8CuO.5H²O, ou encore [CO².2CuO.H²O]³, H²O.

L'analyse directe du produit obtenu par action mutuelle des solutions aqueuses de sulfate cuivrique et de carbonate de sodium à froid, m'a conduit à lui attribuer la formule déjà envisagée par E. Rubénovitch (.5), CO<sup>2</sup>. 2 Cû O. 1, 5 H<sup>2</sup>O.

Toutefois, si l'on rapporte les résultats d'analyse de MM. Guillot et Geneslay aux poids moléculaires respectifs CO<sup>2</sup>, CuO et H<sup>2</sup>O, et que l'on divise ces coefficients moléculaires par le plus petit d'entre eux, comme on fait généralement pour déterminer la formule brute d'un composé, on trouve, pour 1<sup>mol</sup> de CO<sup>2</sup>: 2<sup>mol</sup>, 15 ou 2<sup>mol</sup>, 13 de CuO et 1<sup>mol</sup>, 47 ou 1<sup>mol</sup>, 42

<sup>(1)</sup> L. M. VAUQUELIN, Ann. Chim. Phys., 87, 1813, p. 5.

<sup>(2)</sup> L. CLOUTIER, P. E. PELLTIER et PAUL E. GAGNON, Trans. Roy. Soc. Canada, 3e série, sect. 3, 30, 1936, p. 149.

<sup>(3)</sup> J. R. Hepburn, J. Ch. Soc. London, 127, 1925, p. 1007 et 131, 1927, p. 2883.

<sup>(\*)</sup> Comptes rendus, 202 1936, p. 136; G. Geneslav, Thèse Pharmacie, Paris, 1936, p. 26 et Bull. Soc. Chim., 5° série, 4, 1937, p. 117.

<sup>(5)</sup> Comptes rendus, 129, 1899, p. 336.

de H<sup>2</sup>O, ce qui est plutôt en accord avec la formule que je viens d'indiquer, qu'avec celle proposée par les auteurs précités.

Ceux-ci ont trouvé un argument en faveur de leur formule, dans les recherches cristallographiques de rayons X de H. Brasseur (°), qui cependant n'a déterminé que partiellement la structure de la malachite : « La structure n'est pas encore complètement connue, seuls les ions Cu ont puêtre fixés en position ». Les positions des ions CO³ et OH n'ont pas encore été fixées. La maille cristalline élémentaire renferme 8<sup>nt</sup> de cuivre, soit 4<sup>mol</sup> de malachite cristalline. MM. Guillot et Geneslay indiquent que la formule qu'ils proposent est conforme à la structure cristalline, en admettant que la symétrie de la maille ne soit pas modifiée par l'addition d'un H²O en son centre.

D'autre part la décomposition thermique de la substance de formule  $CO^2.2CuO.1,5H^2O$  a été étudiée par  $M^{to}$  S. Hémar (7) en déterminant la perte de poids, soit par dessication à température fixe jusqu'à poids constant, soit par dessication à température régulièrement croissante, à l'aide de la balance à compensation hydrostatique de M. M. Guichard. Cette méthode fournit des courbes de variation du poids de la substance en fonction de la température qui ne présentent pas de palier entre le carbonate basique  $CO^2.2CuO.1,5H^2O$  et l'oxyde cuivrique.

Toutefois cette méthode n'est pas assez sensible, et en effectuant un enregistrement photographique de la courbe poids-température de la décomposition thermique, ainsi que de la courbe d'analyse thermique différentielle (8), j'ai constaté que la substance CO<sup>2</sup>.2 CuO.1,5 H<sup>2</sup>O se décompose en deux stades distincts: le premier correspond à un départ progressif d'une demi-molécule d'eau entre 25° et 200°. Le deuxième amène brutalement le départ simultané de la molécule d'eau restante et du gaz carbonique. Il reste vers 310° un résidu de 2<sup>mol</sup> d'oxyde cuivrique noir.

Les spectres de diffraction des rayons X de la substance CO<sup>2</sup>.2CuO.1,5H<sup>2</sup>O et CO<sup>2</sup>.2CuO.H<sup>2</sup>O sont identiques; le départ de la molécule d'eau s'effectue donc sans provoquer de modification dans la répartition des autres atomes du réseau cristalin du sel basique.

On doit alors considérer cette demi-molécule d'eau comme n'intéressant

<sup>(\*)</sup> Zeits, für Krist., 82, 1932, p. 111, Thèse, Sciences, Bruxelles, 1933, et Structures et propriétés des carbonates, Paris, 1936, p. 20.

<sup>(7)</sup> Comptes rendus, 198, 1934, p. 1507.

<sup>(8)</sup> Ces enregistrements ont été effectués par Mme Proix-Noé et M. P. Dubois.

pas d'une manière fondamentale la structure du composé, c'est dire qu'il ne s'agit certainement pás d'eau de constitution et vraisemblablement seulement d'eau d'hydratation.

Le spectre de diffraction de rayons \( \) de l'espèce naturelle est identique à celui des produits synthétiques; toutefois, la courbe d'analyse thermique différentielle ne présente qu'une seule inflexion due au départ simultané de l'eau et du gaz carbonique; il est alors possible, en accord avec l'analyse directe du produit, de conserver pour la malachite la formule classique CO<sup>2</sup>. 2 Cuo. H<sup>2</sup>O.

On peut donc considérer la substance obtenue par l'action directe du sulfate cuivrique sur le carbonate de sodium comme une malachite hydratée, ainsi que M. V. Auger (\*) l'avait proposé, ou encore comme un complexe de groupe diol et l'écrire  $\mathrm{CO}^{\circ}\left[\mathrm{Cu}\left(\frac{\mathrm{HO}}{\mathrm{HO}}\right)\mathrm{Cu}\right]$ , o,5 H²O, et le produit déshydraté comme identique à la malachite naturelle  $\mathrm{CO}^{\circ}\left[\mathrm{Cu}\left(\frac{\mathrm{HO}}{\mathrm{HO}}\right)\mathrm{Cu}\right]$ , en les appelant respectivement carbonate cuivrique diol, cuivrique semi-hydraté et anhydre.

CHIMIE ORGANIQUE. — Bromuration de quelques composés aromatiques en présence de glucinium et d'oxyde d'éthyle. Note (') de M. Roger Pajeau, présentée par M. Marcel Delépine.

Nous avons montré [(²)-(³)] que le bromure de glucinium est un cataly-seur de bromuration. Dans la présente Note nous indiquerons d'autres résultats obtenus en substituant le métal à son halogénure dont nous évitons ainsi la préparation préalable. Il suffit en effet que le brome et le glucinium soient en présence d'oxyde d'éthyle pour qu'ils réagissent dès la température ordinaire. On obtient un composé d'addition peu stable Br²Gl[(C²H³)²O]² qui se forme également si l'on chauffe du bromure de glucinium et de l'éther anhydre.

L'action du brome en excès, en présence de glucinium et d'oxyde

<sup>(9)</sup> Bull. Soc. Chim., 4e série, 15, 1914, p. 500.

<sup>(1)</sup> Séance du 12 avril 1937.

<sup>(2)</sup> M. F. TABOURY et R. PAJEAU, Comptes rendus, 202, 1936, p. 328.

<sup>(2)</sup> R. PAJEAU, Comptes rendus, 202, 1936, p. 1795.

d'éthyle, sur quelques hydrocarbures benzéniques et quelques phénols, a été étudiée en opérant, en général, de la façon suivante : on a introduit dans un matras o<sup>5</sup>, 16 de glucinium, 100<sup>5</sup> de brome, 10<sup>5</sup> d'éther anhydre et 8<sup>5</sup> du corps à bromer; le tout était abandonné 6 heures à la température du laboratoire, puis soumis aux traitements ordinaires.

Le benzène est transformé en paradibromobenzène. Avec les hydrocarbures benzéniques possédant une chaîne latérale, le brome se substitue, comme le montre une oxydation nitrique, à 3 atomes d'hydrogène du noyau, vraisemblablement en position 2.4.5; dans tous les cas étudiés, la chaîne est respectée quelle que soit sa longueur. C'est ainsi qu'on obtient le tribromo-2.4.5-toluène, un tribromoéthylbenzène  $E_{18}=178-180^{\circ}$ , un tribromopropylbenzène  $E_{19}=181-183^{\circ}$ , un tribromobutylbenzène  $E_{19}=181-183^{\circ}$ , un tribromobutylbenzène  $E_{19}=233-235^{\circ}$ . Nous poursuivons l'étude de ces dérivés.

Si l'hydrocarbure possède deux chaînes latérales droites, la substitution du brome dans le noyau est totale [nous l'avons déjà signalé (³) dans la bromuration des xylènes en présence de bromure de glucinium]. Avec l'orthoéthyltoluène on a dû prolonger la réaction 24 heures en employant os, 25 de glucinium; le produit recueilli abandonne, si l'on chasse l'excès de solvant sous pression réduite, un solide qui cristallise dans l'alcool éthylique le benzène et qui fond à 112°: c'est le tétrabromo-3.4.5.6-éthyl-2-méthyl-1-benzène. Le paradiéthylbenzène fournit le tétrabromo-2.3.5.6-diéthyl-1.4-benzène.

Si l'on substitue à un atome d'hydrogène du benzène un second noyau benzénique, chacun d'eux est bromé en para : le diphényle donne du dibromo-4.4'-diphényle. Lorsque des noyaux sont séparés par un seul chaînon hydrocarboné (diphénylméthane, triphénylméthane, diphényléthane dissymétrique, tétraphényléthane symétrique), on obtient des produits gommeux, tandis qu'avec le dibenzyle il se forme un hexabromo-dibenzyle (24 heures de réaction, 0<sup>8</sup>, 25 de glucinium) : chaque noyau, auquel on peut attribuer un chaînon, porte vraisemblablement trois atomes de brome, comme cela se produit dans la bromuration du toluène.

Avec les dérivés chlorés dans la chaîne, chlorure de benzyle, chlorure de benzylidène, le brome se substitue à l'halogène de la chaîne et à un atome d'hydrogène du noyau en para : on obtient respectivement le parabromobromure de benzylidène  $E_{49} = 170^{-1}71^{\circ}$ .

Le radical NO<sup>2</sup> protège la molécule des dérivés nitrés des hydrocarbures benzéniques (\*).

Si le noyau renferme un groupement OH seul ou associé à un groupement NO<sup>2</sup>, l'action du brome, en présence de glucinium et d'oxyde d'éthyle n'est pas plus profonde que si l'halogène agit seul : le phénol ordinaire, l'orthonitrophénol, le paranitrophénol fournissent respectivement le tribromo-2.4.6-phénol, le dibromo-4.6-nitro-2-phénol, le dibromo-2.6-nitro-4-phénol.

Avec les crésols, on obtient des dérivés tétrabromés si les groupements OH et CH<sup>3</sup> sont en ortho ou en para et des dérivés tribromés s'ils sont en méta (cependant la quantité de tétrabromo-3.4.5.6-orthocrésol recueillie est très faible même après 24 heures de réaction en utilisant o<sup>5</sup>, 25 de glucinium).

Il en est de même si l'on remplace un radical CH<sup>3</sup> des crésols par un radical OH: les diphénols fournissent la tétrabromopyrocatéchine, la tétrabromohydroquinone et la tribromo-2.4.6-résorcine.

La bromuration du thymol (24 heures de réaction, 0°, 25 de glucinium) provoque une rupture de la chaîne ramifiée et l'on recueille du tétrabromo-2.4.5:6-métacrésol.

CHIMIE ORGANIQUE. — Nouvelle méthode de synthèse des dérivés de la 2.4-dihydroxyquinoléine (4-hydroxycarbostyrile) à partir des éthers maloniques et des amines aromatiques. Note de MM. André Mexer et Paul Heimann, présentée par M. Marcel Delépine.

On peut ramener les synthèses de la 2.4-dihydroxyquinolèine et de ses dérivés à deux types de réactions : 1° condensation de l'acide anthranilique (ou de ses éthers) avec l'acide acétique (ou l'éther acétique) avec élimination d'eau (ou d'alcool); 2° condensation du chlorure d'orthonitrobenzoyle avec l'éther malonique ou ses dérivés et saponification, puis réduction ultérieure du produit obtenu.

Nous nous sommes proposé de préparer les dérivés du 4-hydroxycarbostyrile par cyclisation des monoanilides des éthers maloniques ou de leurs produits de substitution. En effet on peut théoriquement concevoir

<sup>—(\*)</sup> En présence de bromure de glucinium, le brome ne réagit pas sur le nitrobenzène, le paranitrotoluène, le dinitro-2.4-toluène.

la formation de l'hydroxycarbostyrile (II) à partir de l'anilide de l'éther malonique (I) par élimination d'alcool

$$\begin{array}{c} \text{CO} - \text{O C}^2 \, \text{H}^3 \\ \text{H} \\ \text{CO} \\ \text{CO} \\ \text{O} \\ \text{NH} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{C}^2 \, \text{H}^6 \, \text{O} \\ \text{CO} \\ \text{NH} \\ \text{O} \\ \text{O} \\ \text{NH} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \\ \text{CO} \\ \text{CO} \\ \text{NH} \\ \text{O} \\$$

Une telle réaction se rattacherait ainsi aux belles synthèses de la 4-hydroxyquinaldine (5) et de la 2-hydroxylépidine (6) en partant respectivement des aniles et anilides acétylacétiques. Elle permettrait d'envisager notamment, d'une part, la préparation de dérivés du 4-hydroxycarbostyrile substitués dans le noyau benzénique, au moyen des amines aromatiques substituées et, d'autre part, de dérivés substitués dans le noyau pyridique, en 3, à l'aide des éthers alcoylmaloniques,

Les monoanilides des éthers maloniques se préparent par chauffage de ces éthers ou de leurs homologues avec les amines aromatiques, dans des conditions déjà étudiées par Chattaway et ses collaborateurs (7). Un certain nombre d'autres arylamides et diarylamides nouvelles ont été préparées et seront décrites ultérieurement par l'un de nous.

I. L'expérience nous a montré que les monoarylamides des éthers maloniques de la forme Ar—NH—CO—CH<sup>2</sup>—COOR (III) subissent généralement une cyclisation par déshydratation, mais non par perte d'alcool, lorsqu'on les introduit dans de l'huile de paraffine chauffée vers 250°. Le rendement est très satisfaisant dans la majorité des cas et l'on ne constate comme produit secondaire que la formation de diarylamide malonique

On obtient ainsi des éthers-oxydes substitués en 4 du carbostyrile (IV). La constitution de ces composés est appuyée notamment par l'oxydation permanganique en acide 3.5-dihydroxynicotique, C<sup>5</sup> H<sup>2</sup>N(OH)<sup>2</sup>COOH.

<sup>(5)</sup> CONRAD et LIMPACH, Ber. d. Chem. Ges., 20, 1887, p. 944.

<sup>(6)</sup> KNORR, Ann. Chem., 236, 1886, p. 83. (7) J. Chem. Soc., 97, 1910, p. 339 et 939.

II. Lorsqu'on traite dans les mêmes conditions, l'arylamide d'un éther malonique substitué, la cyclisation a lieu avec élimination d'alcool; par exemple, l'anilide p-chloro-éthylmalonique (V) produit la 6-chloro-3-éthyl-2.4-dihydroxyquinoléine (VI):

III. L'action de l'anhydride acétique sur les monoarylamides-éthers ne produit pas de cyclisation, mais une saponification, avec perte de CO<sup>2</sup> et formation d'arylamine acétylée

IV. Rügheimer a préparé, mais avec un rendement très médiocre, des quinoléines di- et trichlorées (\*) par action du perchlorure de phosphore sur les sels de l'acide malonique avec les amines aromatiques. Cette réaction peut être rendue régulière par action du perchlorure de phosphore sur les arylamides des éthers maloniques : on obtient avec un rendement très satisfaisant des quinoléines halogénées pouvant posséder en 4 une fonction éther-oxyde, par exemple

$$N-C^{6}H^{4}-NH-CO-CH^{2}-CO|OC^{2}H^{8}|\Rightarrow|X|$$

$$C-OC^{2}H^{8}$$

$$C-OC^{2}H^{8}$$

$$C-OC^{2}H^{8}$$

$$C-OC^{2}H^{8}$$

tandis qu'avec les acides libres Ar—NH—CO—CII²—CO OH, on obtient des quinoléines halogénées. Voici quelques-uns des composés nouveaux préparés. L'action de la chaleur sur les arylamides maloniques a notamment fourni la 4-éthoxy-6-chloro-2-hydroxyquinoléine, C¹¹H¹¹°O²NCl, P. F. 91°; la 4-éthoxy-6-méthyl-2-hydroxyquinoléine, C¹²H¹³O²N, P. F. 138°; la 4-éthoxy-8-méthyl-2-hydroxyquinoléine, C¹²H¹³O²N, P. F. 190°; la 3-éthyl-6-chloro-2-4-dihydroxyquinoléine, C¹¹H¹°O²NCl, P. F. 264°; la 3-éthyl-8-méthyl-2-4-dihydroxyquinoléine, C¹²H¹³O²N, P. F. 218°. Celle du perchlorure de phosphore sur les arylamides éthers a

<sup>(4)</sup> Ber. d. Chem. Ges., 17, 1884, p. 736; 18, 1885, p. 2975; 20, 1887, p. 1235.

donné les 4-6-dichloro-2-hydroxyquinoléine, C<sup>9</sup>H<sup>5</sup>ONCl<sup>2</sup>, P. F. 138°, et 2-3-8-trichloro-4-éthoxyquinoléine, C<sup>4+</sup>H<sup>8</sup>ONCl<sup>3</sup>, P. F. 63°, 5.

Celle du perchlorure de phosphore sur les acides arylamides maloniques: la 2-3-4-6-tétrachloroquinoléine, C'H'NCl\*, P. F. 127°, et la 2-4-dichloro-8-méthoxyquinoléine, C''H'ONCl2, P. F. 92°.

GÉOLOGIE. — Nouvelles observations sur le Quaternaire du littoral du Portugal méridional entre le Cap Sagres et l'embouchure de la rivière d'Odesseixe.

Note de MM. Antonio de Medeiros Gouvêa et Georges Zbyszewski.

M. Jacques Bourcart a indiqué en 1935 (¹) que les dunes consolidées tyrrhéniennes du Maroc atlantique et leur plage de base se continuaient tout le long du golfe de Cadix, mais, en général, sous la mer actuelle. Outre les lambeaux émergés de Tarifa, du Cap Trafalgar et de Cadix, elles apparaissent au Cap Saint-Vincent où elles recouvrent des sables rouges, attribués au Pliocène, remplissant les cavités de lapiés creusés dans les calcaires et dolomies du Secondaire.

Des recherches récentes, entreprises sur le conseil de cet auteur, nous ont permis de retrouver cette formation en plusieurs autres points de la côte. Elle y apparaît, avec un développement plus considérable, notamment sur la plage de Sagres, à l'est du Fort, formant deux placages adossés à la falaise jurassique. Leur surface, inclinée de 35°, est attaquée par la mer et corrodée en lapiés. Le grès est formé d'un sable quartzeux avec de petits débris de coquilles marines et quelques *flelix* entiers. Un autre placage se trouve dans la baie d'Armação Nova. Sur la plage de Telheira, la dune consolidée, en bancs particulièrement puissants, plongeant doucement vers la mer, repose sur les marnes rouges et vertes du Trias et de l'Infralias. Les deux ravins, qui aboutissent à la plage, sont creusés en cañons dans cette dune. Plus au Nord, celle-ci a jusqu'à 15 à 20<sup>m</sup> d'épaisseur. Elle atteint alors l'altitude de 20<sup>m</sup> au-dessus du niveau de la mer.

On la retrouve ensuite sur la plage de Torre d'Aspa où P. Choffat l'avait déjà signalé (2) sous le nom de « sables agglomérés ».

A l'embouchure de la rivière de Carrapateira, la dune consolidée subsiste

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 201, 1935, p. 1493, et 202, 1936, p. 856.

<sup>(\*)</sup> P. Choffat, Notice sur la carte hypsométrique de Portugal, p. 58; Comm. du Serv. Géol., Lisboa, 1907.

de part et d'autre d'un ancien lit actuellement ensablé. Son lambeau nord repose en partie sur les schistes du Carbonifère et en partie sur le Trias à l'altitude de + 10<sup>m</sup>. Les bancs sont inclinés vers le Sud et descendent rapidement, sur une distance de 20<sup>m</sup> jusqu'au niveau de la plage actuelle, sous laquelle ils disparaissent. Le lambeau sud forme une barre de 2<sup>m</sup> de haut, émergeant du sable de la plage, normalement à la direction générale de celle-ci et en plongeant fortement vers le Sud. L'ensemble est bréchique et traversé par des veines de calcite. Cette barre est vivement attaquée par la mer.

Toute la région secondaire de Carrapateira a dû subir un affaissement local très récent, qui peut se démontrer de deux manières : tout d'abord, le niveau général de la pénéplaine côtière va en s'abaissant jusqu'à ce point, puis se relève vers le Sud (116<sup>m</sup> au signal de Mosquito, 49<sup>m</sup> au Nord de la rivière de Bordeira, 28<sup>m</sup> dans les dunes de Carrapateira, 31<sup>m</sup> sur les falaises jurassiques, 108<sup>m</sup> sur le Carbonifère, plus au Sud, 126<sup>m</sup> à l'Ouest de Sobral). Mais il est aussi prouvé par l'ensablement extraordinaire de la rivière, l'inclinaison anormale des bancs de la dune consolidée et, enfin, par la présence, à faible distance du rivage actuel, d'une plage fossile actuellement sous-marine où la mer arrache des blocs de lumachelle qu'elle rejette à la côte. A l'embouchure de la rivière d'Aljezur, la dune consolidée descend jusqu'au niveau de l'eau. Elle y fait suite à une terrasse dont le dernier témoin disparaît sous la rivière, à 3<sup>km</sup> en amont de l'embouchure.

La dune recouvre le Carbonifère de la Punta do Penduradouro et entoure, sur la rive sud du Valle da Telha, les maisons de la plage. Elle est recouverte au sud et au sud-est par les dunes meubles actuelles.

L'ensablement de l'embouchure de la rivière d'Aljezur, l'envasement intense de sa basse vallée, dont le fond rigoureusement plat est occupé par des rizières, la disparition de la terrasse inclinée indiquent ici aussi un affaissement récent de la côte.

Enfin, sur la rive droite de la rivière d'Odesseixe, nous avons retrouvé la dune consolidée dans la partie supérieure de plusieurs petits ravins descendant du plateau et situés entre le pont et l'embouchure. Elle y repose sur des sables jaunes orangés pliocènes.

D'après M. Lautensach et surtout M. Bourcart, toute la partie sud de la côte occidentale du Portugal aurait subi une flexure très récente vers la mer. L'intérieur du pays, par contre, se serait relevé en formant un bombement, sensiblement parallèle à la côte actuelle. Nos observations confirment donc la première partie de cette hypothèse que nous semblent prouver les faits suivants:

r" le remblaiement et un envasement intense de toutes les basses vallées côtières, en particulier celui des rivières de Bordeira, d'Aljezur, d'Odesseixe et d'Odemira;

2° l'inclinaison générale des terrasses qui se terminent sous le niveau actuel des rivières plusieurs kilomètres avant leur embouchure;

3º la présence et l'inclinaison souvent anormale des dunes consolidées qui, par endroits, descendent en dessous du niveau actuel de la mer et l'existence sous la mer de la plage de base de ces dunes.

L'abaissement du littoral tyrrhénien est, en outre, variable d'un point à un autre.

Le soulèvement de l'arrière-pays, en revanche, est démontré par le rajeunissement intense des hauts bassins des rivières et en particulier de celui du Rio Mira, où l'érosion intense a fait disparaître toute trace de l'ancienne pénéplaine.

La limite entre la zone affaissée et la zone surélevée (limite de conservation de la pénéplaine) coïncide approximativement avec la ligne allant d'Odemira à Aljezur.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — Sur le prolongement de la durée de la vie chez l'Aubergine greffée sur Douce-Amère. Note (1) de M. Constantin T. Popesco, présentée par M. Pierre-Augustin Dangeard.

J'ai montré (2) l'influence d'un nouveau mode de greffage, le greffage par inclusion, chez le Lycium vulgare placé sur la Tomate. L'épibiote Lycium, vivace et ligneux, ainsi nourri par l'hypobiote Tomate, annuel et herbacé, présente dans certain cas des changements spécifiques des fruits qui prennent des formes plus ou moins voisines de ceux de la Tomate.

Ces faits viennent à l'appui de ceux qui ont été signalés par M. Lucien Daniel (3).

Utilisant le mème mode de greffage en 1934, le 20 mai, j'ai choisi pour épibiote une jeune pousse de Solanum Melogena, espèce annuelle, sur laquelle j'ai détaché des morceaux de 4cm de longueur portant à l'aisselle de leurs feuilles des bourgeons très jeunes, commençant à peine à se former. Chaque morceau a été ensuite taillé longitudinalement, les tissus libéroli-

<sup>(1)</sup> Séance du 12 avril 1937.

<sup>(2)</sup> C. T. POPESCO, Comptes rendus, 194, 1932, p. 1129.

<sup>(3)</sup> Études sur la Greffe, 3, 1930, p. 842-1292.

gueux ont été enlevés avec précaution de façon à ne pas abîmer les bourgeons. C'est là une condition fondamentale de réussite pour ces sortes de greffages.

Pour hypobiote, j'ai pris trois jeunes pousses d'un vieux Solanum Dulcamara, de 30° de hauteur, venu en pleine terre. Sur leur tiers supérieur, j'ai effectué une feute longitudinale et j'y ai introduit l'épibiote. La ligature faite, le niveau du greffage a été placé sous un manchon de papier blanc



H, hypobiote représenté par trois tiges, A, B et C, de Solanum Dulcamara; E, endobiote ou greffon d'aubergine; F, fruit d'aubergine à la fin de la végétation, dans la deuxième année d'existence.

pour éviter la dessiccation. Trois semaines plus tard, la reprise était parfaite.

Au cours de la végétation en 1934, j'ai constaté que les trois épibiotes inclus dans les pousses de Douce-Amère sont passés à l'état de vie latente, tandis que les témoins ont poussé normalement, ont fructifié et leurs fruits ont mûri à l'époque habituelle. Quand les témoins Aubergine commencèrent à se dessécher, à la suite des gelées pour mourir assez vite ensuite, les épibiotes Aubergine inclus dans les tiges de Douce-Amère continuèrent à vivre, malgré les gelées répétées. Le 20 novembre, je trans-

plantai dans un grand pot la Douce-Amère greffée et celui-ci fut placé dans la serre froide de l'Institut botanique de Bucarest (Roumanie) où la température pendant l'hiver oscille entre + 5° et - 2°.

Le pot, arrosé deux fois par semaine, fut transporté au jardin et enterré, le 1er avril 1935. A partir du 25 mars (voir la figure), je m'aperçus qu'un des épibiotes placé sur A était mort, tandis que les deux autres étaient bien verts et commençaient à bourgeonner. De petits rameaux feuillés se formèrent sur lesquels apparurent des fleurs. Chez l'un des épibiotes, E, placé sur C, les feuilles et les fleurs tombèrent à la fin de septembre, chez l'autre (B), placé sur l'hypobiote, le développement fut complet et j'obtins de gros fruits F.

Ces greffes ont été vues par différentes personnes à l'occasion de l'inauguration du buste du botaniste Brandza, le 6 juin 1935. Le 15 novembre, le pot, avec les deux greffes, fut transporté dans la serre froide comme l'année précédente. Les épibiotes sont restés verts pendant l'hiver et ont vécu jusqu'au 1er avril 1936, époque à laquelle le pot fut à nouveau remis en pleine terre dans le jardin. A la fin de juin, ils moururent tous les deux.

De cette expérience et d'autres recherches que je poursuis sur diverses autres plantes herbacées à modes de développement différents, on peut tirer les conclusions suivantes :

1° Dans les greffes par inclusion que j'ai effectuées, l'hypobiote Solanum Dulcamara vivace a prolongé la vie de deux de ses épibiotes. L'Aubergine, plante normalement annuelle, a vécu deux ans et demi, tout en restant monocarpique.

2° Le mode de greffage utilisé peut, en certains cas, être un générateur de modifications biologiques d'ordre spécifique. Dans le cas particulier de l'Aubergine et du Solanum Dulcamara, les épibiotes ou endobiotes, après s'être conservées à l'état de vie latente, sont passés l'année suivante à l'état de vie active, comme le font certains écussons boudeurs chez diverses plantes ligneuses.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — Tubérisation de tiges et d'hypocotyles par diffusion longitudinale d'hétéro-auxine. Note de MM. PIERRE CHOUARD et RENÉ CASTAU, présentée par M. Louis Blaringhem.

On sait que l'application d'auxines, d'hétéro-auxine ou d'autres substances (ou hormones) de croissance, apportées dans des cubes de gélose sur la surface de section de coléoptiles d'avoine récemment décapitées, restitue la faculté d'allongement de ces organes qui avait été suprimée par la décapitation [Boysen-Jensen, Went, etc. (1)]. Ces hormones de croissance, transportées dans le sens normal du courant de sève descendante, excitent donc l'allongement des cellules, ou plutôt l'extension longitudinale de leurs membranes dans le sens de l'axe de l'organe.

Quelques auteurs ont cependant observé d'autres effets: Laibach (2), en appliquant l'hétéro-auxine dissoute dans la lanoline, sur l'extrémité décapitée d'une plantule de Fève, y observe la formation rapide d'un cal avec divisions cellulaires. Czaja (4), en appliquant un anneau de lanoline avec hétéro-auxine autour de la zone de croissance de l'hypocotyle d'Helianthus, constate un épaississement de l'organe au détriment de l'allongement et conclut en disant que l'hétéro-auxine excite le grandissement cellulaire dans le sens où elle est transportée; dans son expérience, l'hormone diffusait en effet depuis la surface latérale jusqu'au centre de de l'organe, perpendiculairement à l'axe, et produisait aussi une extension cellulaire transversale. Enfin, Cholodny, puis Thimann (\*) indiquent la possibilité d'un grandissement isodiamétrique des cellules de racines sous l'effet des solutions d'auxines diverses.

Nous avons repris certaines de ces expériences, vérifié une fois de plus les réactions de la coléoptile d'avoine à l'application d'auxine et d'hétéro-auxine dans la gélose. Et nous avons voulu alors rechercher l'effet de ces substances sur la plantule de Melon dont l'allure de croissance nous était bien connue (\*). La plantule de Melon est formée d'une gemmule avec les deux cotylédons, portée sur un hypocotyle qui s'allonge très rapidement à l'obscurité et à 25°-28°C. L'allongement porte sur la portion supérieure de l'hypocotyle et cesse très rapidement après l'ablation des cotylédons. Ceux-ci lui délivrent à la fois les aliments et les hormones normales d'allongement qui diffusent de haut en bas parallèlement à l'axe.

Nous avons appliqué l'hétéro-auxine (acide β indol-acétique, de Poulenc) dissoute à raison de 2<sup>mg</sup> par centimètre cube dans de la lanoline, en

<sup>(1)</sup> Voir bibliographie dans P. Boysen-Jensen, Growth Hormones in Plants, Trad. G. S. Avery and P. R. Burkholder, New-York et Londres, 1936.

<sup>(2)</sup> F. LAIBACH et collaborateurs, Naturwissensch., 22, 1934, p. 288; Ber. d. Deut. Bot. Ges., 53, 1935, p. 359; ibid., p. 469.

<sup>(3)</sup> A. T. Czaja, Ber. d. Deut. Bot. Ges., 53, 1935, p. 197; ibid., p. 478.

<sup>(\*)</sup> N. CHOLODNY, Bull. Jard. Bot. Kieff, 12-13, 1931, p. 89-96; K.-V. THIMANN, Proc. of the Nat. Acad. of Sc., 22, 1936, p. 511.

<sup>(5)</sup> P. CHOUARD et G. TEISSIBR, Comptes rendus, 194, 1932, p. 1513 et 1976.

couche mince d'environ omm, 5 d'épaisseur sur l'extrémité apicale des cotylédons de la plantule de Melon. Les plantules àgées de 4 jours étaient placées à l'obscurité sur gélose à 26°C. Dans ces conditions, l'hétéro-auxine diffuse dans les cotylédons et elle est transportée dans l'hypocotyle longitudinalement, dans le sens même où les substances hormones de croissance diffusent elles-mêmes. Nous avons constaté d'abord le ralentissement de l'allongement de l'hypocotyle dans sa zone de croissance, puis, le 6° jour après l'application, un fort gonslement de cette zone. L'hypocotyle prend ainsi la forme d'une outre ou d'une poire, et arrive à mesurer 4<sup>mm</sup>, 5 de diamètre au lieu de 1<sup>mm</sup>, 5 dans les plantules témoins n'ayant reçu que de la lanoline pure.

Nous avons aussi essayé l'application semblable de lanoline avec hétéroauxine sur les feuilles de plantules de Pois. Ici encore, un élargissement se produit dans l'entre-nœud situé immédiatement au-dessous, qui se rensle au lieu de s'allonger.

Nous avons constaté que les cellules du Melon (qui passaient normalement de la dimension de petits cubes de 40<sup>th</sup> environ de côté, à la forme de parallélépipèdes de 55<sup>th</sup> de large et 250<sup>th</sup> de long), devenaient, dans notre expérience, des cellules de 110<sup>th</sup> à 120<sup>th</sup> de large sur 180<sup>th</sup> à 200<sup>th</sup> de long, en moyenne, sans qu'aucune multiplication du nombre de cellules fut constatée.

Au contraire, chez la coléoptile d'avoine ou de mais, nous avons observé que l'application d'hétéro-auxine dans la lanoline, soit sur le sommet de la coléoptile intacte, soit en anneau peu au-dessous de ce sommet, soit sur la surface de section de la coléoptile décapitée, ne faisait rien d'autre que d'exciter ou de restituer l'allongement des cellules dans le sens de l'axe de l'organe, sans aucun élargissement transversal.

Par conséquent, dans nos expériences, l'effet de l'hétéro-auxine ne dépend pas du sens dans lequel elle diffuse. L'effet dépend de la nature des tissus stimulés ou de l'espèce de plante traitée. La coléoptile d'avoine réagit par un allongement de ses cellules parallèlement à l'axe de quelque façon qu'elle reçoive l'auxine ou l'hétéro-auxine. Par contre, la tige du Pois, l'hypocotyle de Melon, qui subissent un allongement cellulaire par la diffusion des substances de croissance provenant des bourgeons ou des cotylédons, subissent au contraire un grandissement cellulaire dans toutes les dimensions, une véritable tubérisation, quand c'est de l'hétéro-auxine qui leur est délivrée, même si elle diffuse dans le sens normal et longitudinal du courant de sève.

BIOPHYSIQUE VÉGÉTALE. — Sur le mécanisme de la mort cellulaire par les hautes pressions: l'intensité et la durée des pressions léthales pour la levure. Note (') de M. Basile Luyet, présentée par M. Alexandre Guilliermond.

Cette Note résume les premiers résultats d'une série de recherches où nous nous sommes proposé de déterminer les courbes de mortalité des cellules de levure tuées par pression dans dissérentes conditions, et par ce moyen, d'analyser le mécanisme de la mort par compression.

La levure. Sacharomyces cerevisire (variété importée de Belgique et connue sous le nom de Levure Royale), nous était fournie fraîche chaque jour en comprimés sans amidon. Nous en faisions une suspension à 2 pour 100 dans de l'eau de robinet et placions cette suspension dans une chambre à compression consistant en une culasse d'acier de 3cm de diamètre intérieur, fermée par un disque de caoutchouc qu'enfonçait un piston d'acier mû par une presse hydraulique. Pour éviter les bulles d'air au remplissage, nous enfoncions le disque de caoutchouc obliquement dans la culasse après y avoir introduit la culture, puis nous le tournions, à l'intérieur du liquide, perpendiculaire à l'axe de la culasse. Après compression, nous comptions sous le microscope les cellules qui prenaient le bleu de méthylène et que nous considérions comme tuées. La détente a toujours été brusque.

Les pressions que nous indiquons sont celles lues sur le manomètre de la presse hydraulique, multipliées par le rapport de la section du piston de la presse à celle du piston de la chambre à compression, et diminuées des effets de friction déterminés expérimentalement. Nous avons vérifié la graduation du manomètre à cadran de la presse avec un manomètre à poids.

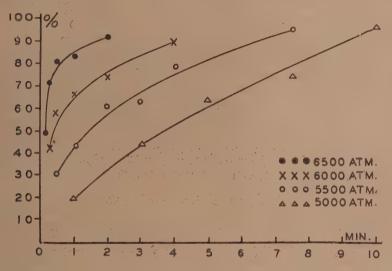
Le pourcentage de cellules tuées, en fonction de la durée de la compression exprimée en minutes, est porté sur le graphique. Chaque point représente une moyenne de 2000 cellules. La température était maintenue à environ 20°.

Les cellules ne meurent pas en masse à une pression donnée, mais l'action léthale s'étend graduellement de 4000° un environ, où l'on

<sup>(1)</sup> Séance du 5 avril 1937.

commence à remarquer des cellules tuées en quelques minutes, à 7000 aum, où elles sont presque toutes tuées en quelques secondes. Il n'y a donc pas une pression léthale, mais une zone étendue de pressions léthales.

D'autre part la durée de la compression joue un rôle important. Une pression de 5000° pendant 4 minutes produit le même effet qu'une pression de 6000° pendant 30 secondes (50 pour 100 de cellules tuées). Une pression de 5000° tue environ 40 pour 100 des cellules en 3 minutes et 70 pour 100 en 6 minutes. L'inactivation des éléments vivants de la cellule



par la pression est donc un phénomène à vitesse relativement faible aux pressions voisines de 5000° tm.

Les derniers 10 pour 100 des cellules sont particulièrement difficiles à détruire. Ceci explique peut-être pourquoi Melsens (²), dans un travail déjà ancien, a obtenu de la fermentation avec de la levure sortant d'une bombe qui avait éclaté sous l'action du gel, et où la pression devait avoir atteint 8000 atm (?).

Pour les biométriciens une résistance élevée des dernières cellules vivantes, comme aussi une fragilité exceptionnelle des premières cellules détruites (fragilité indiquée ici par la rapide ascension de la courbe à 6500° mm), signifierait que la culture étudiée n'est pas pure. Nous n'avons pas vérifié cette possibilité.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 70, 1870, p. 629.

ZOOLOGIE. — La chambre de fécondation de l'Helix pomatia et la présence de spermatozoïdes à son niveau. Note de M. Jean-Louis Perrot, présentée par M. Maurice Caullery.

Dans un travail sur l'ovogenèse et la fécondation chez l'Helix pomatia, j'ai été amené à étudier en détail l'organe que Baudelot (1863) et les anatomistes en général appellent le talon, ce que J. Pérez (1873) nomme le diverticule et ce qui a été décrit sommairement par Meisenheimer (1907) comme Be fruchtungstasche, ou chambre de fécondation.

C'est une poche allongée, dans laquelle aboutit, dans sa zone équatoriale, la portion étroite du canal hermaphrodite. Cette poche est flanquée, d'un côté ou de l'autre, par 2, 3 ou 4 cacums qui, se détachant de sa base sous forme de canaux étroits, s'élargissent bientôt en poches secondaires et viennent coiffer la poche principale. L'épithélium de ces différentes poches est cilié. Fait suite à la chambre principale (poche de fécondation), un canal qui augmente bientôt de diamètre, en formant une ampoule godronnée (départ de l'ovispermiducte), dans laquelle débouche le conduit principal de la glande de l'albumen.

Tout cet appareil compliqué est doublé, contre son épithélium cilié, d'une mince couche musculaire, et le tout est enrobé de tissu conjonctif à grandes mailles, luî-même enfoui dans la glande de l'albumen.

Au moment de la ponte (juin-juillet), la poche principale est ovoïde, gonslée, avec un épithélium cilié plutôt aplati. Il existe pourtant longitudinalement une crête de cellules épithéliales élevées à ciliation puissante, qui doit jouer un rôle important dans la descente des produits génitaux. A cette époque, on trouve dans la poche des ovocytes en train d'être fécondés, au nombre de 25 à 30; ceci dans les phases initiales de la construction du nid.

En automne, en hiver et au printemps, la poche de fécondation présente des plis qui lui donnent l'aspect d'une fente élargie par endroits. L'épithélium cilié est formé de cellules élevées.

En hiver, en portant tout l'appareil dans une solution physiologique (Ringer), on met en branle, en quelques minutes, toute la ciliation de ses différentes parties. En somme, on détermine une activation des cils, phénomène qui doit se passer naturellement au moment de la maturité sexuelle.

On trouve, en tout temps, des spermatozoïdes en grand nombre dans le canal hermaphrodite de l'Helix pomatia. Ils proviennent de l'ovotestis, qui décharge en masse les éléments germinaux mâles, morphologiquement mûrs au moment de la reproduction, en juin-juillet. Il reste pourtant encore dans la glande sexuelle, après cette période, des cellules germinales mâles, qui évolueront, en été et même en automne, en spermatozoïdes. Ceux-ci descendent comme les autres dans le canal hermaphrodite et sont les éléments trouvés au sommet du canal, alors que les plus âgés sont dans la partie inférieure.

Au moment de la ponte, il n'y a pas de solution de continuité entre le sperme du canal hermaphrodite et celui de la chambre de fécondation. On peut affirmer sans hésitation que la très grande partie du sperme dans cette chambre provient du canal. Il peut y arriver de différentes façons: 1° grâce à des mouvements péristaltiques des parois du canal; 2° par le courant déterminé par la ciliation de l'épithélium; 3° entraînés par les ovocytes, lors de leur descente à travers le canal hermaphrodite; 4° grâce à leurs mouvements propres (?).

Il est plus que probable qu'au moment de la fécondation, il y a beaucoup plus de spermatozoïdes personnels que de spermatozoïdes étrangers dans la poche de fécondation. Ceux-ci, de l'avis même de Pérez (que l'on considère comme ayant démontré la montée du sperme étranger du canal du réceptacle à la région supérieure de l'ovispermiducte) doivent être en petit nombre, car 1° le spermatophore en contient relativement peu; 2° une grande proportion du sperme mis en liberté par la fonte du spermatophore s'engage dans le réceptacle séminal et y est détruit très rapidement.

Nous voyons donc que les spermatozoïdes qui entourent les ovocytes lors de la fécondation, sont en majeure partie personnels et que les éléments étrangers sont en infériorité numérique certaine.

Chez les Helix pomatia au moment de la fécondation, c'est-à-dire très peu avant la ponte, on rencontre toujours des spermatozoïdes dans les cæcums annexes et très souvent dans la région supérieure de l'ovispermiducte. Il est impossible de dire si ce sont là des spermatozoïdes étrangers ou personnels, ou un mélange des deux.

Chez les escargots examinés en automne et en hiver, alors que l'ovotestis contient des éléments germinaux bloqués aux stades présynaptiques et quelques spermatozoïdes libres dans les acini, on trouve toujours du sperme très dense dans le canal hermaphrodite. Dans la chambre de fécondation, on en trouve le plus souvent aussi, de même que dans les cœcums

annexes et plus bas dans les gouttières mâle et femelle de l'ovispermiducte, mais en moins grand nombre qu'en période de maturité sexuelle.

Nous pouvons ainsi conclure, d'après des observations qui ont porté sur des individus à toutes les périodes de l'année, qu'il y a, en toutes saisons, des spermatozoïdes en plus ou moins grand nombre dans la partie supérieure du tractus génital. Au moment de la ponte, les ovocytes sont donc entourés de sperme personnel, mélangé peut-être à du sperme étranger, impossible à différencier morphologiquement, en tout cas sur du matériel fixé, l'un de l'autre.

En automne, grâce à la descente constante de spermatozoïdes du canal dans la poche, et de là dans l'ovispermiducte, le sperme étranger qui aurait pu rester dans la partie supérieure du tractus génital, doit être balayé, si bien qu'à l'arrière saison déjà, on peut prétendre qu'il n'y a plus que des spermatozoïdes personnels dans cette région supérieure, à l'exclusion des éléments étrangers. Ce détail a son importance et permet d'interpréter certains faits relatifs à des pontes d'escargots isolés depuis plus d'un an (autofécondation).

PHYSIOLOGIE. — Synergie de l'adrénaline et de l'hormone hypophysaire.

Rôle de l'hormone hypophysaire dans le mécanisme de l'action glycogénolytique de l'adrénaline. Note (1) de M. Léon Répinov, présentée par
M. Paul Portier.

Nous avons démontré (²) que le foie de grenouille longuement perfusé perd une substance nécessaire à l'adrénaline pour exercer une action glycogénolytique; un extrait fraîchement préparé de foie ou de muscles de grenouille normale restitue cette substance au foie lavé et rétablit l'action glycogénolytique de l'adrénaline.

Nous avons antérieurement émis l'hypothèse que la glycogénolyse hépatique nécessitait une action synergique de l'adrénaline et de l'hormone hypophysaire. Conformément à cette conception, nous avons étudié le rôle de l'hormone de l'hypophyse dans le mécanisme de l'action glycogénolytique de l'adrénaline. Dans ce but nous avons perfusé le foie de grenouilles normales ou hypophysectomisées et étudié l'influence de l'extrait

<sup>(1)</sup> Séance du 12 avril 1937.

<sup>(2)</sup> L. Kepinov, Comptes rendus, 204, 1937, p. 808; page 808, 13° ligne, au lieu de: termine, lire déclenche; 23° ligne, lire: une action directe de cette hormone seule.

de foie de grenouilles normales ou hypophysectomisées ainsi que celle de l'extrait de l'hypophyse elle-même sur l'action glycogénolytique de l'adrénaline lorsque cette action fait défaut.

Au cours de chaque expérience nous effectuons plusieurs injections de 1 cm² d'adrénaline en solution à 1 pour 1 000 000. La première est faite 1 heure - 1 heure et demie après le début de la perfusion, dans la phase d'efficacité de l'adrénaline. Les suivantes sont pratiquées dans la phase d'inefficacité; dans ce cas, pendant les 10 minutes qui précèdent l'injection de l'adrénaline, nous remplacons le liquide de perfusion Locke-Tyrode par une solution d'un extrait tissulaire. Au bout de 10 minutes de perfusion avec celui-ci nous injectons l'adrénaline et immédiatement après nous rétablissons la perfusion avec le liquide Locke-Tyrode; 11-12 minutes plus tard, nous recueillons, pour le dosage du glucose, 25cms du perfusat.

## Voici les résultats obtenus :

1. Perfusion du foie des grenouilles normales. — a. Extrait de foie de grenouille hypophysectomisée et action glycogénolityque de l'adrénaline. — L'injection de l'adrénaline effectuée dans la phase d'efficacité détermine une augmentation du taux du glucose dans le perfusat; effectuée dans la phase d'inefficacité après avoir remplacé le liquide Locke-Tyrode par l'extrait de foie de grenouille hypophysectomisée, elle ne détermine pas de glycogénolyse; mais ensuite si l'adrénaline est injectée lorsque le foie est perfusé avec l'extrait de foie de grenouille normale, on observe cette fois-ci un effet glycogénolytique notable. L'extrait de foie de grenouille hypophysectomisée ne contient donc pas la substance susceptible de rendre efficace l'injection de l'adrénaline.

b. Influence de l'extrait hypophysaire sur l'action glycogénolytique de l'adrénaline. — Après une perfusion prolongée pendant 6-7 heures, et une injection inefficace d'adrénaline nous avons substitué au liquide Locke-Tyrode un extrait hypophysaire total et constaté que l'adrénaline détermine alors une glycogénolyse nette. Ces résultats indiquent que l'extrait hypophysaire rend efficace l'injection de l'adrénaline. Mais cet extrait n'exerce lui-même aucune action glycogénolytique directe dans le foie de grenouille.

II. PERFUSION DU FOIE DE GRENOUILLES HYPOPHYSECTOMISÉES. - Inactivité de l'adrénaline. Influence de l'extrait de foie de grenouille normale ou hypophysectomisée et de l'extrait hypophysaire sur l'action glycogénolytique de l'adrénaline. - L'adrénaline ne provoque jamais d'effet glycogénolytique dans le foie perfusé des grenouilles hypophysectomisées. Ces résultats confirment ceux que Fluch, Greiner et Loewi ont obtenus dans des conditions, en certains points, différentes.

On n'observe pas non plus d'effet glycogénolytique lorsqu'on injecte l'adrénaline pendant la perfusion du foie avec l'extrait de foie de grenouille hypophysectomisée. Mais si l'on remplace cet extrait par un extrait de foie de grenouille normale ou par des extraits hypophysaire total ou ante-hypophysaire, et si l'on répète l'injection de l'adrénaline, on obtient cette fois une augmentation du taux du glucose dans le perfusat.

Ces expériences montrent que, dans le cas de perfusion au Locke-Tyrode du foie des grenouilles hypophysectomisées, il n'existe pas de phase d'efficacité de l'adrénaline; mais l'effet glycogénolytique de l'adrénaline peut être déclenché soit par un extrait de foie de grenouille normale soit par un extrait hypophysaire.

En résumé, 1° l'extrait du foie de grenouille hypophysectomisée est dépourvu de la substance qui est nécessaire à l'adrénaline pour exercer une action glycogénolytique dans le foie lavé de grenouille normale;

2° L'adrénaline ne produit jamais d'effet glycogénolytique dans le foie de grenouille hypophysectomisée perfusé avec le liquide Locke-Tyrode. Mais cet effet apparaît si le foie est perfusé soit avec un extrait du foie d'une grenouille normale, soit avec un extrait hypophysaire.

3" L'extrait hypophysaire seul, même à dose élevée, ne possède pas la propriété de déclencher un effet glycogénolytique dans le foie perfusé.

Conclusion. — L'ensemble de nos résultats permet de penser que la substance ôtée du foie par un lavage prolongé et restituée par un extrait hypophysaire ou par un extrait du foie normal est une substance d'origine hypophysaire. Cette hormone hypophysaire serait responsable de l'action glycogénolytique de l'adrénaline puisque, en son absence, cette action n'a pas lieu. Ainsi, l'adrénaline (au moins aux doses que nous avons employées) et l'extrait hypophysaire, ne produisent pas, séparément, d'effet glycogénolytique. Cet effet ne semble possible que lorsque les deux hormones agissent synergiquement.

PHYSIQUE PHYSIOLOGIQUE. — Susceptibilité magnétique du sérum sanguin normal et pathologique. Note de M. R. Jonnard, présentée par M. Paul Portier.

Poursuivant depuis quelques années un ensemble de recherches sur les propriétés physiques du sérum sanguin, il nous a été donné de recueillir un certain nombre de données concernant la susceptibilité magnétique, sur des échantillons pour lesquels, par ailleurs, d'autres propriétés ont aussi été examinées.

Le dispositif expérimental est celui de Gouy, déjà employé par P. Pascal, et modifié de façon à pouvoir utiliser seulement o em , 25 de sérum. Les pesées ont été faites optiquement à 1/30° de milligramme près, à température constante.

Dans une première série d'expériences, nous avons déterminé la susceptibilité de 6 sérums humains provenant de sujets en bonne santé apparente. Les résultats sont compris entre — 6,39 et — 7,9.10<sup>-7</sup> à 20° C.; la susceptibilité est donc très voisine de celle de l'eau pure, ces deux liquides étant diamagnétiques. Nous pensons pouvoir prendre ces chiffres comme termes de comparaison. D'une part ils sont très voisins de ceux indiqués par Hisayuki Kudo (¹), qui a trouvé comme limite inférieure — 6,30. D'autre part sur ces mêmes sérums, la réfraction mesurée avec notre réfractomètre interférentiel (²) a été trouvée comprise entre les limites normales, ainsi que la stabilité définie comme nous l'avons proposé (³), très voisine de celle de 12 sérums normaux dont il sera fait état ailleurs.

A ces premiers résultats nous avons comparé ceux obtenus sur 14 sérums de cancéreux et 6 de cancéreux opérés depuis des laps de temps variables.

Cas.	Susceptibilité × (-10°).	Cas,	Susceptibilité × (-10°)
Cancére	ux non	opérés avant l'examen.	
1. Néo du maxillaire	6,22	8. Néo du foie	8,78
2. Néo de la clavicule	6,58	9. Néo du col utérin	6,10
3. Néo plante du pied	6,10	10. Néo de l'estomac	6,22
4. Néo corps utérin	6,34	11. Épithélioma des lèvres	5,80
5. Néo estomac	5,30	12. Néo des lèvres	6,20
6. Néo de la face	6,46	13. Néo du nez	6,22
7. Néo des seins	5,61	14. Néo du pied	5,90
Cano	éreux op	érés avant l'examen.	
15. Épithélioma des lèvres	7,42	18. Néo des lèvres	7,07
16. Néo du nez	7,56	19. Néo opéré, métalastases?	8,66
17. Néo de la joue	7,45	20. Néo de la vulve puis décédé	5,97

<sup>(1)</sup> Acta med. scand., 81, 1934, p. 511.

<sup>(2)</sup> C. R. Soc. de Biol., 122, 1936, p. 396.

<sup>(3)</sup> C. R. Soc. de Biol., 121, 1936, p. 841; 122, 1936, p. 48.

On voit que la susceptibilité, très voisine de la normale chez les opérés, est généralement basse ou très basse chez les malades non traités. L'avenir renseignera sans doute sur la signification de ce fait. Mais dès maintenant il semble intéressant d'insister sur le cas n° 8, cancer du foie, pour qui la susceptibilité est plus grande que normalement, en valeur absolue. A titre d'hypothèse de travail nous avons pensé que cette élévation pouvait être due à la localisation particulière de la maladie. En effet, d'autres mesures nous ont donné les résultats suivants (°):

a. Sérum hémolytique de cancéreux	- 8,50.10-7
b. Cirrhose grave	-13,6
c. Cirrhose grave	-16,5
Le même, 3 mois après en voie de guérison	- 7,6

Enfin le cas 19 est relatif à un néoplasme opéré, mais le malade présente au cou de gros ganglions laissant supposer l'existence de métastases, qui peuvent être généralisées.

Nos recherches se poursuivent dans le but de déterminer avec précision les facteurs conditionnant ces variations de la susceptibilité magnétique du sérum sanguin.

MICROBIOLOGIE. — Production par voie bactérienne, à partir de l'urée, d'une substance physiologiquement identifiable à l'histamine. Note (1) de MM. Marcel Lévy Bruhl, Georges Ungar et Mile Alberte Levillain, présentée par M. Charles Achard.

Le seul mode de formation de l'histamine connu jusqu'à présent paraît être la décarboxylation de l'histidine réalisée sous l'influence des hautes températures, de certaines radiations, et surtout d'agents microbiens. Nous nous sommes proposé de rechercher d'autres sources de cette substance, utilisant l'action de microorganismes, ce qui constitue, à cet égard, le facteur le mieux étudié. Des échantillons de bactéries dont le pouvoir histaminogène a été établi par divers auteurs, Pneumobacille [Berthelot et

<sup>(4)</sup> Au sujet de ces sérums, voir notre Communication avec M. F. Zuckerkandl, C. R. Soc. Biol., 122, 1936, p. 1315.

<sup>(1)</sup> Séance du 12 avril 1937.

Bertrand (2)], Colibacille [Mellanby et Twort (3)] [Kæssler et Hanke (4)], sont ensemencés dans des milieux synthétiques où la source unique d'azote est constituée par une série de composés, sels ammoniacaux, urée, acide urique, créatine.

Pour apprécier la production d'histamine à partir de ces divers corps azotés, nous avons employé la méthode biologique de la contraction de l'intestin isolé du Cobaye. Ce test a été proposé par Guggenheim et Loeffler (5) pour le dosage de l'histamine. L'un de nous (6) a tout récemment mis au point et publié des épreuves d'identification qui le rendent plus spécifique. L'utilisation d'une telle méthode nous impose néanmoins des réserves sur la nature exacte de la substance produite et seule l'identification chimique, que nous nous proposons de réaliser, nous apportera la certitude.

Nous nous limitons dans la présente Note à l'exposé de recherches concernant la formation d'un corps histaminique dans un milieu dont l'urée constitue le seul composé azoté.

En voici la composition (pour 1' d'eau bi-distillée):

Urée	g
Glucose	
PO+HK2	
CINa 5	
SO <sup>*</sup> Mg	

Cette solution était amenée au pH 7,5 par addition d'un peu de soude, répartie en petites fioles d'Erlenmeyer et stérilisée à l'autoclave 15 minutes à 110°. Les souches bactériennes éprouvées ont été les trois échantillons suivants:

Bacille n° 2. — Pnéumobacille typique provenant d'une infection urinaire et conservé depuis deux ans dans notre collection-Germe très muqueux, non indologène, épreuves de Koser et de Voges-Proskauer positives.

Bacille G. — Pneumobacille présentant les mêmes caractères, tout récemment isolé dans un cas de septicémie mortelle.

Bacille 4251. - Colibacille à type muqueux.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 154, 1912, p. 1826.

<sup>(3)</sup> J. of Physiology, 45, 1912, p. 53.

<sup>(\*)</sup> J. of Biol. Chem., 39, 1919, p. 539.

<sup>(5)</sup> Bioch, Ztschrift, 72, 1916, p. 303.

<sup>(6)</sup> G. Ungar, J.-L. Parrot et A. Pocoule, C. R. Soc. Biol., 124, séance du 10 avril 1937.

Avant l'ensemencement, les milieux sont testés sur l'intestin isolé du Cobaye et se révèlent complètement inactifs. Les cultures sont portées ensuite à l'étuve à 37° et des prélèvements sont effectués au bout de trois jours et de sept jours, en vue de la détermination de leur teneur en substance active. Dès le troisième jour, on constate l'apparition d'une petite quantité d'histamine : en moyenne, o<sup>7</sup>,5 par centimètre cube. Au bout de sept jours la quantité est plus considérable, atteignant 2<sup>7</sup> par centimètre cube. La souche de Colibacille éprouvée semble en produire moins que les deux échantillons de Pneumobacille. Néanmoins une étude quantitative devra tenir compte d'un certain nombre de facteurs, en particulier du taux de la multiplication microbienne.

Nous nous bornons aujourd'hui à signaler le fait, que nous croyons tout à fait nouveau, d'une substance pharmacologiquement identique à l'histamine formée sous l'influence de certains agents microbiens dans un milieu où l'urée constitue l'unique source d'azote. Des recherches en cours visent à préciser quels sont les microorganismes qui réalisent cette production et à élucider la nature des réactions chimiques qui entrent en jeu ainsi que le mécanisme de cette synthèse.

M. Th. Navel adresse un Mémoire intitulé Les jeux magiques (1), qui contient la classification des 7040 carrés magiques que l'on peut former avec les 16 premiers nombres entiers, et l'indication des procédés permettant d'obtenir tous les carrés de chacune des classes de carrés qu'il considère. L'auteur examine en outre d'autres jeux magiques.

A 15h35m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16h.

E.P.

<sup>(1)</sup> Séance du 5 avril 1937.